Postverlagsort Dresden

BAND 89 NOVEMBER 1939 HEFT 2

UNIVERSITY OF HAWAII
DEC 15 19
LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft** / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. **R. E. LIESEGANG**, FRANKFURT A. M.
PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. **J. REITSTÖTTER**, BERLIN

R. E. LIESEGANG
ZUM 70. GEBURTSTAG

1. NOVEMBER 1939

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Kolloid-Z.

INHALT

Raphael Eduard Liesegang zum 70. Geburtstag 105

Aschoff, L. (Freiburg i. Br.), Die kolloidchemische Struktur der Gallensteine . . 107

Aus dem Pharmakologischen Institut der Universität Berlin.

Heubner, W. (Berlin), Silber und Organismus (mit 7 Abb. auf 2 Tafeln; davon 1 farb.) 110

Aus dem Anatomischen Institut der Universität Königsberg i. Pr.

Zeiger, K. (Königsberg i. Pr.), R. E. Liesegang's Diffusionshistologie 115

Aus dem Botanischen Institut der Universität Gießen.

Küster, E. (Gießen), Liesegang'sche Zonenbildungen als Modell für organismische Rhythmen 123

Schaum, K. (Gießen), R. E. Liesegang als Photochemiker 124

Miehlnickel, E. (Berlin), „Electrisches Fernsehen" — vor fünfzig Jahren (mit 3 Abb.) 128

Aus dem Bakteriologischen Laboratorium des Jenaer Glaswerks Schott & Gen., Jena.

Knöll, H. (Jena), Untersuchungen über das rhythmische Schwärmen des Bacterium vulgare (proteus) (mit 13 Abb. im Text und auf 3 Tafeln) 135

Aus dem Institut für experimentelle Therapie „Emil von Behring", Marburg/Lahn.

Schmidt, H. (Marburg/Lahn), Über Ringbildung beim Bakterienwachstum (mit 1 Abb.) 145

Aus dem Staatlichen Materialprüfungsamt, Berlin-Dahlem.

Deiß, E. (Berlin-Dahlem), Über Runge-Bilder und Liesegang-Ringe auf Filtrierpapier (mit 12 Abb. im Text und 4 Abb. auf 1 farbigen Tafel) 146

Aus dem Botanischen Institut der Universität Gießen.

Schorr, L. (Gießen), Zonenbildung im Protoplasma vegetabilischer Zellen (mit 1 Abb.) 161

Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Promonta-Werke Hamburg.

Jores, A. (Hamburg), Über rhythmische Vorgänge in der Lebewelt 163

Aus dem Universitätsinstitut für physikalische Therapie Frankfurt a. M. und dem Universitätsinstitut für Quellenforschung und Bäderlehre Bad Homburg (Direktor: Prof. Dr. Lampert).

Röhlinger, H. (Frankfurt a. M.), Veränderungen des Mineralsalzgehaltes der Haut nach physikalisch-therapeutischen Maßnahmen (Veraschungsmethode nach Liesegang) (mit 15 Abb.) 165

Aus dem Universitätsinstitut für physikalische Therapie Frankfurt a. M. und dem Universitätsinstitut für Quellenforschung und Bäderlehre Bad Homburg (Direktor: Prof. Dr. Lampert).

Rieß, O., und **W. Strauch** (Frankfurt a. M.), Veränderungen des Mineralsalzgehaltes der Darmschleimhaut nach peroraler Verabreichung von Mineralwäsern (Veraschungsmethode nach Liesegang (mit 12 Abb. auf 1 Tafel) 172

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Thiessen, P. A., und **E. Beger** (Berlin-Dahlem), Bestimmung der Polarität von Oberflächen durch polymere Adsorption (mit 1 Abb.) 175

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.

Fricke, R., und **H. Wiedmann** (Stuttgart), Zur Charakterisierung des Überganges von amorphem EisenIIIoxydhydrat in α-Fe_2O_3 durch Sorptions- und katalytische Messungen. 41. Mitteilung von R. Fricke und Mitarbeitern über aktive Stoffe (mit 4 Abb.) 178

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

Braunwarth, V., und **H.-J. Schumacher** (Frankfurt a. M.), Die photochemische Bildung von Trichlorbrommethan aus Chloroform und Brom (mit 3 Abb.) . . . 184

Aus dem Chemischen Universitäts-Institut Genf/Schweiz.

Meyer, K. H., und **E. Wolff** (Genf/Schweiz), Viskosimetrische und osmometrische Messungen an Nitrozellulosen (mit 4 Abb.) . 194

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule Prag (Vorstand: Prof. Dr. G. F. Hüttig).

Hüttig, G. F., und **K. Kosterhon** (Prag), Der Übergang von Anatas in Rutil und seine Beeinflussung durch die Anwesenheit von Chlorwasserstoffgas. (Aktive Oxyde und Reaktionen fester Stoffe. 117. Mitteilung) (mit 4 Abb) 202

Aus der Physikalisch-chemischen Reichsanstalt Berlin.

Erk, S. (Berlin), Aufgabe und Bedeutung der Fließkunde (mit 1 Abb.) 208

Schaum, K. (Gießen), Über das Silber beim photographischen Prozeß 211

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Beischer, D. (Berlin-Dahlem), Festigkeitsuntersuchungen an Aerosolsedimenten. Gerichtete Koagulation in Aerosolen, III. (mit 4 Abb.) 214

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Köppen, R. (Berlin-Dahlem), Grenzflächenerscheinungen an Kieselgelen. (Sorption, Katalyse und Anfärbung) 219

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Stauff, J. (Berlin-Dahlem), Die Mizellenarten wässeriger Seifenlösungen (mit 5 Abb.) . 224

Aus dem Zoologischen Institut der Universität Gießen.

Schmidt, W. J. (Gießen), Einige Unterrichtsversuche zur Doppelbrechung der Elastinfasern (mit 5 Abb.) 233

Aus dem Botanischen Institut der Universität Gießen.

Küster, E. (Gießen), Über die Wirkung des Zentrifugierens auf die Viskosität des lebenden Protoplasmas 237

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Würzburg.

Wöhlisch, E. (Würzburg), Statistisch-kinetische Theorie, Thermodynamik und biologische Bedeutung der kautschukartigen Elastizität (mit 15 Abb.) 239

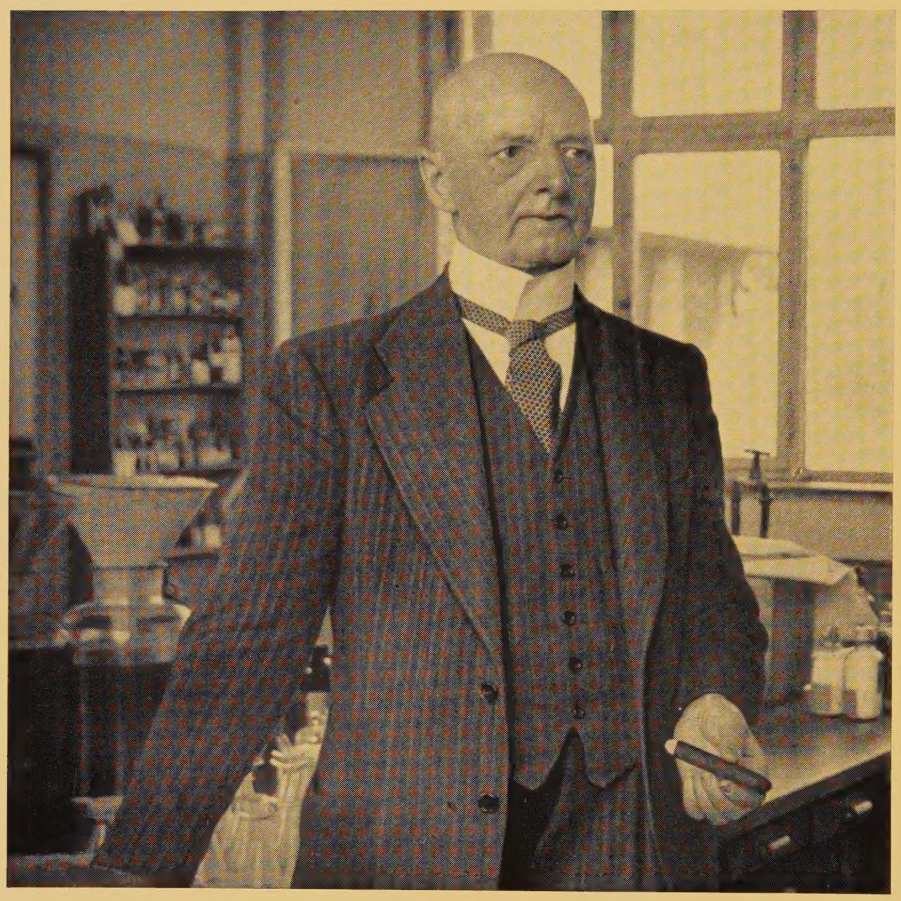
Aus dem Universitätsinstitut für physikalische Therapie Frankfurt a. M. und dem Universitätsinstitut für Quellenforschung und Bäderlehre Bad Homburg (Direktor: Prof. Dr. Lampert).

Lampert, H., und **H. Röhlinger** (Frankfurt a. M.), Die Bedeutung der Kapillaranalyse für die physikalische Therapie (mit 1 Abb.) 271

Fortsetzung siehe 3. Umschlagseite

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/colloid-and-polymer-science_1939-11_89_2



R. E. Liesegang

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

89. Band November 1939 Heft 2

Raphael Eduard Liesegang zum 70. Geburtstag

(1. November 1939)

Als Raphael Eduard Liesegang 60 Jahre alt wurde, und wir ihn feiern wollten, fand sich niemand, der es wagte, eine zusammenfassende Beschreibung seines Lebens und seines Werkes zu geben. Die unglaubliche Universalität nicht etwa nur seiner Interessen, vielmehr seiner Leistungen, entmutigte auch seine besten Freunde, den Versuch zu machen, Raphael Eduard Liesegang zusammenfassend zu beschreiben. Es blieb dem Unterzeichneten nichts anderes übrig, als Liesegang zu bitten, sich selbst zu beschreiben. „Damit nicht von Anderen Märchen über mich verbreitet werden, mache ich Dir nun doch die lange gewünschten Angaben" — war schließlich seine Antwort, und so findet der Leser ein Selbstbildnis Raphael Eduard Liesegangs in Band 49 vorliegender Zeitschrift, S. 226 ff. Alle, die ihn nocht nicht persönlich kennen und die ihn noch besser kennen lernen wollen, sollten diese Autobiographie nachschlagen. Sie ist bester Liesegang.

Ein Fachgenosse konnte niemals der geistigen Mannigfaltigkeit Liesegangs gerecht werden. Nun — in vorliegender Festschrift haben viele Fachgenossen, und darunter Große ihres Faches, ihre Stimme erhoben, um Raphael Eduard Liesegangs Leistungen zu kennzeichnen. Welche erstaunliche, welche geradezu einzigartige Mannigfaltigkeit der Arbeitsgebiete und der Leistungen Liesegangs ergibt sich, wenn man den Inhalt der vorliegenden Schrift überblickt! Und mit welch selten freudiger Zustimmung folgten die Fachgenossen der Aufforderung von Liesegangs Schüler Dr. Knöll, von Prof. Rajewsky, Prof. Thiessen und dem Unterzeichneten, als wir und die Drs. Steinkopff die Fachgenossen anfragten, ob sie uns helfen wollten bei einer „Liesegang-Festschrift"! Wenn Raphael Eduard Liesegang nicht gewußt haben sollte, wieviel wissenschaftliche Freunde im edelsten Sinne des Wortes er besitzt, — vorliegende Schrift möge ihm zeigen, daß er auch hierin ein Auserwählter ist.

Warum macht jeder Fachgenosse, wenn man im Gespräch den Namen Liesegang nennt, plötzlich ein aufmerksames und fast immer zugleich auch ein besonders freundliches Gesicht? Die Antwort ist, daß jeder Fachgenosse, auch wenn er etwa anderer Meinung sein sollte als Liesegang, zunächst von vornherein weiß, daß Liesegangs Auffassung immer eine selbstgedachte ist.

Liesegangs Meinungen sind daher unter allen Umständen ernsthaft zu beachten. Sie sind nicht nur selbstgedacht, sondern sie erwachsen auch auf der Grundlage einer derartig umfassenden Kenntnis des Schrifttums, wie sie ganz selten vorkommt. Sodann aber erinnert sich der Fachgenosse gleichzeitig der Persönlichkeit Raphael Eduard Liesegangs, wie sie ihm nicht nur aus unzähligen Episoden und Anekdoten, die er über diesen originalen Menschen gehört hat, bildhaft geworden ist, sondern deren Hauptzüge aus allen seinen Schriften herausleuchten, ja, die sogar aus seinen Referaten abgelesen werden können. Diese Hauptzüge sind: beispielloser Idealismus, völlige Zurückstellung seiner eigenen Person in jeder wissenschaftlichen Frage, fanatische unersättliche Liebe für die Wissenschaft, aber nicht nur eine Liebe von der resignierenden Milde des Alters, — nein: auch eine Kraft noch heute zu dieser Liebe, die manchen unter uns schon ganz unverständlich erscheint. Wir machen ein freundliches Gesicht, wenn wir den Namen Liesegang hören, weil dieser Mann tatsächlich durchgeführt hat, was so vielen unter uns vorgeschwebt hatte, als wir jung waren: ein vollkommen der Wissenschaft gewidmetes Leben. Wenn wir seine Autobiographie lesen, wird es uns wieder warm bei der Schilderung seines Lebensganges, die zu dem Schlußsatz führt, er sei „ein freier Student geblieben". Wer von uns möchte nicht auch wieder Student sein und das unmittelbarste, intensivste Glück der Jugend, das Erleben des Neuen, wieder genießen? Aber wer von uns ist weise genug dazu und fähig, auf die vielen anderen Arten von Befriedigungen zu verzichten, die das Leben uns anbietet, und diesem einen Glücke sein Leben wirklich so restlos zu weihen, wie es Liesegang getan hat? Gewiß, der Begriff „Freiheit" ist mehrdeutig. Wir sind älter geworden und wissen heute um die Berechtigung der ernsten Frage Nietzsches: „Freiheit? Freiheit — wozu?" Liesegangs Leben hat diese Frage so eindeutig beantwortet, wie es nur möglich ist. Der Verzicht auf Alles und Jedes, was nicht unmittelbar dem reinen Erkennen dient, hat den Begriff der Freiheit sublimiert in den der Aufopferung. Das Beispiel, das uns Liesegang hier gegeben hat, macht uns froh und etwas beschämt zugleich.

Wie einst der älter werdende Goethe, sich selbst, dem „munteren Greis" zurief: „Sind auch die Haare weiß, doch wirst Du lieben", so wollen auch wir dem ritterlichen Liebhaber der wissenschaftlichen Erkenntnis, dem 70jährigen Raphael Eduard Liesegang zurufen:

Noch — lange Jahre noch — noch wirst Du lieben!

Wo. O.

Die kolloidchemische Struktur der Gallensteine.

Von L. Aschoff (Freiburg i. Br.). (Eingegangen am 14. Juni 1939)

Im Jahre 1914 habe ich in den Ricerche di Biologia zu Ehren des Professors Alessandro Lustig eine Untersuchung über die verschiedenen menschlichen und tierischen Konkremente veröffentlicht und dabei auf die Wichtigkeit und Bedeutung der Liesegang'schen Ringe hingewiesen. Ich schloß mich dabei vor allem an E. Küster an, der ja für die Ringbildung an den Stärkekörnern auch ähnlichen Gedankengängen gefolgt war. Wenn ich heute noch einmal auf die Liesegang'schen Formationen zurückkomme, so geschieht das vor allem aus der Überzeugung heraus, daß wir Pathologen in der Deutung der kolloidchemischen Prozesse, wie sie uns Liesegang gezeigt hat, gar nicht weit genug gehen können. Ich glaube das immer betont zu haben. Die Ringbildung kommt gerade bei den tierischen und den menschlichen Konkrementbildungen zur Beobachtung, und es fragt sich, wie weit die Liesegang'schen Anschauungen auch bei den menschlichen und tierischen Konkrementen gelten. Ich habe damals bei der Anwendung der Liesegang'schen Theorie auf die erwähnten Konkremente die verschiedenen Möglichkeiten erwogen. Ich habe auch betont, daß für die Deutung der Ringbildungen in den Konkrementen nicht immer dieselben Vorgänge heranzuziehen sind, sondern daß bald die eine, bald die andere Erklärung zutrifft. Ich verweise den Leser auf meine Abhandlung aus dem Jahre 1914, welcher ich auch die damals vorliegende Literatur, soweit sie mir zugänglich war, angefügt habe.

Schon damals habe ich hervorgehoben, daß für die Gallensteine eine besondere Art der Ringbildung im Liesegang'schen Sinne anzunehmen ist. Ich habe mich daher gewundert, wenn mir gerade in bezug auf die häufigsten Steinbildungen, die wir in unseren Breiten erleben, bei der Gallensteinbildung, der Vorwurf gemacht wurde, das kolloidchemische Problem nicht genügend berücksichtigt zu haben. Daß dieses unter den Physiologen und unter den Klinikern nach der formalen Seite zu eine wichtige Rolle spielt, und zwar eine wichtigere, als bei den Morphologen, soll zugegeben werden. Gerade bei den Letzteren ist aber die alte Virchow'sche Forderung, nach den Bedingungen des Zustandekommens irgendeines orthologischen oder pathologischen Prozesses zu forschen, unverkennbar wirksam geblieben. Schon Rudolf Virchow hat ja vor fast 100 Jahren unter den Bedingungen die ferner liegenden und die näher liegenden unterschieden. Auch hat er den Werten der ätiologischen Betrachtung große Aufmerksamkeit geschenkt. Bei den Pathologen muß diesem Ausdruck die Bedeutung zukommen, daß die jedesmal wichtigste Bedingung zum Gegenstand der Betrachtung gewählt wird. Ob dabei innere oder äußere Bedingungen die Hauptrolle spielen, ist für den Naturwissenschaftler gleichgültig, aber für den Arzt von entscheidender Bedeutung (Virchow, Ges. Abh. 1849, S. 32).

Ich habe die Betrachtung von Virchow angeführt, weil sie auch als kausale bezeichnet werden kann. Wie schon hervorgehoben, spielen ja für den Arzt die Kenntnisse über die Entstehungsbedingungen der Konkremente die wichtigste Rolle. Bei der Erörterung des kolloidchemischen Problems, wie sie die Gallensteine darbieten, habe ich schon früher die kausale Genese von der formalen Genese getrennt. Bezüglich der formalen Genese gehe ich ganz mit Liesegang, Schade, Lichtwitz und anderen einig, daß hier nur die kolloidchemische Betrachtung uns vorwärts bringen kann. Sie wird auch in gewissem Umfange für die kausale Genese zutreffen, da sich ja alle Vorgänge im lebenden Organismus in einem kolloidchemischen Milieu vollziehen. Was aber die kausale Genese vor der formalen Genese auszeichnet, ist der Umstand, daß zu den kolloidchemischen Vorgängen bei der Gallensteinbildung noch andere Faktoren hinzutreten, die wir eben als kausale bezeichnen. In bezug auf die Deutung dieser kausalen Vorgänge für die Gallensteinbildung bin ich allerdings anderer Meinung als Lichtwitz. So sehr ich seinen Angaben über die kolloidchemischen Vorgänge bei der formalen Genese der Steinbildung zustimme, so muß ich doch in seiner Einteilung, wie er sie in dem 4. Band des „Handbuches der normalen und pathologischen Physiologie" im Jahre 1929 veröffentlicht hat, eine Unentschiedenheit erblicken. Für den praktischen Arzt spielt die Hauptrolle noch immer die Frage nach der kausalen Genese der Gallensteine. Daneben tritt die Frage der formalen Genese bei den Überlegungen des Praktikers ganz zurück. Ich habe mich nun immer bemüht, den Forderungen des Praktikers zu genügen. Deswegen habe ich auch die metabolischen, nicht entzündlichen Gallensteinbildungen und die entzündlichen Gallensteinbildungen getrennt. Ich habe also im Gegensatz zu Lichtwitz den Schwerpunkt auf die Stoffwechselstörung und die Infektion gelegt.

Wenn nun Lichtwitz die entzündlichen Vorgänge in der Gallenblase oft für so gering hält, daß sie makroskopisch nicht wahrzunehmen sind, so ist dem zuzustimmen. Aber mikroskopisch werden in der erdrückenden Mehrzahl der Fälle von Entzündung der Gallenblase die Spuren dieser Entzündung noch nachzuweisen sein. Gerade das Umgekehrte ist der Fall bei den rein metabolisch entstandenen Steinbildungen, den Cholesterinsteinen, den Bilirubinsteinen und so fort. Freilich muß zugegeben werden, daß die Gallenblase auch bei rein metabolischer Steinbildung einer nachträglichen Infektion von der Leber oder vom Darm aus anheimfallen kann, und dann sich natürlich die Erscheinungen der infektiösen Cholecystitis dem reinen Metabolismus hinzugesellen. Es ist also sehr schwer, im Einzelfalle ohne die mikroskopische Untersuchung der Wand etwas über die Genese einer entzündlichen Entstehung der Steine auszusagen. Auch Lichtwitz tritt ja, wie ich selbst, den Ausführungen Rovsings entgegen, der in einer großen Anzahl von sicher entzündlich entstandenen Steinbildungen eine Sterilität der Galle bei der späteren Untersuchung gefunden hat. Diese Sterilität, so sagt auch Lichtwitz, beweist gar nicht, daß früher nicht doch eine Infektion bestanden hat.

In meiner erwähnten Abhandlung glaube ich schon zum Ausdruck gebracht zu haben, daß die Liesegang'schen Betrachtungen auch für die Ringbildungen an den Gallensteinen Bedeutung haben. Ich habe aber auch auf den wechselnden Zufluß der Galle und ihrer Bestandteile Wert gelegt. Allerdings müssen wir berücksichtigen, daß sich alle Vorgänge der Steinbildung, insbesondere der Gallensteinbildung, in einem uns noch wenig bekannten kolloiden Milieu vollziehen. Ich habe deswegen auch damals auf die Liesegang'schen Untersuchungen hingewiesen und betont, daß mit dem einfachen Zufluß veränderter Galle die Schichtenbildung nicht erklärt werden könnte, sondern daß das Problem, wie die Liesegang'schen Untersuchungen zeigten, nicht so einfach läge.

Wir sind nun heute in der Genese der Steinbildung weiter gekommen, wenn auch eine Aufklärung der Entstehung der einzelnen Steinbildungen noch nicht geglückt ist. Im Grunde genommen kommt ja die Einteilung nach der Zusammensetzung der Steine auf diejenige nach der kausalen Genese heraus. Denn die Zusammensetzung der Steine, etwa nur aus Cholesterin oder nur aus Bilirubin oder nur aus kohlensaurem Kalk unterscheidet diese Steinbildungen sehr scharf von den gemischten Steinbildungen, den Cholesterin-Pigmentkalksteinen, die ich auf entzündliche Prozesse in der Gallenblase zurückführe. Neben den metabolischen und den entzündlichen Steinbildungen unterscheide ich noch drittens die statischen Steinbildungen, die hauptsächlich in den extrahepatischen Gallengängen durch eine Stase zustande kommen. Ich will mich hier aber auf die Gallensteinbildungen innerhalb der Gallenblase beschränken. Gerade aus den Untersuchungen von Peel geht hervor, daß bei den Cholesterinpigmentkalksteinen das Zentrum kalkhaltiger ist als die Peripherie. Diese Peel'schen Untersuchungen sind auch aus dem Lichtwitz'schen Laboratorium bestätigt worden. Die zunehmende Härte der peripheren Schichten bei den Cholesterinpigmentkalksteinen ist also nur auf die dichte Lagerung der einzelnen Komponenten der Schichten, nicht aber auf den zunehmenden Gehalt an Kalksalzen zurückzuführen. Diesem Irrtum war ich selbst früher verfallen, bis ich mich durch die Peel'schen Untersuchungen von dem Gegenteil überzeugen mußte.

Nun sind in einer Anzahl von amerikanischen Arbeiten die Resorptionsverhältnisse an der Gallenblase neu geprüft worden. Man glaubt auf eine vermehrte Resorption der Gallensäure durch die entzündlich veränderte Wand der Gallenblase das Ausfallen des Cholesterins zurückführen zu können. Ein Beweis für solche erhöhte Resorption steht allerdings noch aus. Ich habe demgegenüber erwidert, daß gerade bei der Bildung des reinen Cholesterinsteins keine entzündlichen Veränderungen in der Wand der Gallenblase, wenigstens in der Mehrzahl der Fälle, nachzuweisen sind. Ich kann mich also dieser Theorie auf Grund der mikroskopischen Befunde an den Gallenblasen nicht anschließen.

Dann spielt die Herkunft des Kalkes in den Cholesterinpigmentkalksteinen eine wichtige Rolle. Gerade der Gehalt der zentralen Partien an Kalk läßt die entzündliche Genese der Kalksalze seitens der Wand besonders hervortreten. Ich glaube, daß der Unterschied zwischen den zentralen Partien und den peripheren Schichten der Rinde des Cholesterinpigmentkalksteines im wesentlichen darauf zurückzuführen ist, daß sich die zentralen Massen unter dem Einfluß des akuten entzündlichen Prozesses bilden, während die Bildung der peripheren Schichten auf den nachträglichen Zufluß der Galle mit ihrem wechselnden Gehalt an Gallenbestandteilen zurückgeführt werden müssen. Zwar ist mir bekannt, daß auch der Kalkgehalt der Cholesterinpigmentkalksteine auf den Kalkgehalt der Blasengalle allein zurückgeführt werden soll. Aber ich

halte das nach den chemischen Untersuchungen nicht für möglich.

Eine letzte Frage, welche insbesondere das kolloidchemische Problem betrifft, ist die nach der Entstehung des bekannten Hohlraumes in dem Zentrum der Cholesterinpigmentkalksteine. Ursprünglich hatte ich mit Bacmeister geglaubt, daß die sternförmige Zerreißung des Zentrums nur ein postmortales Phänomen wäre, welches durch die Austrocknungsvorgänge an den Steinen hervorgerufen wird. Dann aber habe ich mich mehr und mehr davon überzeugt, daß es sich um ein kolloidchemisches Problem handelt, und daß die weichen, wasserreichen zentralen Massen durch die weniger durchlässigen Rindenschichten, genau wie es an den gefällten Baumstämmen zu sehen ist, einer kolloidchemischen Zerreißung anheimfallen. Nun hat man neuerdings versucht, in den entstandenen Hohlräumen Gasentwicklung aufzufinden. Man hat das insbesondere gestützt auf den Nachweis der Gase. Es ist möglich, daß solche Gasentwicklung in den entstandenen Hohlräumen vorkommt. Aber daß daneben auch eine Flüssigkeit in denselben existiert, ist von früheren Untersuchungen her bekannt. Diese Flüssigkeit in den Hohlräumen enthält neben den flüssigen Bestandteilen auch kristallinische Produkte, insbesondere die nadelförmigen Cholesterinniederschläge. Wie sollten diese wohl in einem gasförmigen Inhalt ententstehen? Ich glaube, daß der Nachweis der nadelförmigen Cholesterinkristalle in erster Linie auf die Entstehung der Spalten unter Aussickern cholesterinreicher Flüssigkeit zurückzuführen ist.

Damit komme ich auf die Fragen der metabolischen Steinbildungen zu sprechen. Ich verstehe darunter diejenigen Steinbildungen, die vorwiegend aus grobkristallinischem Cholesterin oder aus Bilirubin oder aus kohlensaurem Kalk aufgebaut sind. Ich nannte die Steine deswegen metabolisch, weil ich von der Annahme ausging, daß irgendeine Störung des Stoffwechsels, etwa im Sinne übermäßiger Produktion des Cholesterins im Verhältnis zur Produktion der Gallensäure, oder durch übermäßige Produktion des Bilirubins mit den zugehörigen metallischen Elementen der Galle, oder durch allzu reichliche Ausscheidung von kohlensaurem Kalk mit der Galle diese Formen von Steinbildung zu erklären wären. Sie zeichnen sich vor den Cholesterinpigmentkalksteinen durch das Fehlen der Schichtenbildung aus. Sie haben also eine ganz andere kausale Genese als die Cholesterinpigmentkalksteine, die ja von mir auf eine Infektion der Gallenblase, vorwiegend mit Bakterien, zurückgeführt werden. Die reinen Cholesterinsteine zeichnen sich noch durch ihr solitäres Vorkommen in den Gallenblasen aus. Ihr Einzelvorkommen, welches ja zu dem Namen der Solitärcholesterine geführt hat, gibt der Forschung noch ungelöste Probleme auf. Bekanntlich hat Naunyn, dem sich auch Lichtwitz bis zu einem gewissen Grade anschließt, diese Art der Solitärsteine auf die nachträgliche Cholesterinisierung gewöhnlicher Cholesterinpigmentkalksteine zurückgeführt. Ich habe wiederholt die Gründe auseinandergesetzt, weshalb ich solche nachträgliche Cholesterinisierung ablehnen muß. Insbesondere verweise ich auf die ganz andere Kristallform, die mich zu dem Ausdruck der grobbalkigen Solitärcholesterine im Gegensatz zu den feinen Nadeln und Tafeln in den peripheren Schichten der Cholesterinpigmentkalksteine geführt haben. Ich kann, ganz abgesehen von der sonstigen Verschiedenheit, vor allem im Eiweißgehalt der reinen Cholesterinsteine und der Cholesterinpigmentkalksteine, keinen Grund sehen, weshalb eine solche grobe Umformung der einmal gebildeten kristallinischen Produkte der Cholesterinmassen stattfinden sollte. Ehe nicht die Kolloidchemie uns eine solche Umwandlung des schichtenweise abgelagerten, fein kristallinischen Cholesterins in ein grobbalkiges, schon mit bloßem Auge erkennbares Cholesterin vertrauter gemacht hat, müssen wir, neben allen anderen Unterschieden, an der metabolischen Genese der reinen Cholesterinsteine festhalten.

Ich habe nur das Kapitel der Gallensteine herausgegriffen. Ich glaube aber, wie ich schon früher ausgeführt habe, daß die Liesegangschen Theorien auch auf die Harnsteine und sonstige geschichtete Konkremente der Tiere und des Menschen anzuwenden sind. Wieweit dabei ein innerer oder äußerer Rhythmus in Frage kommt, entzieht sich noch ganz der Entscheidung. Bei der immer mehr sich geltend machenden Gleichstellung der unbelebten und belebten Welt wird auch diese Frage des inneren oder äußeren Rhythmus mehr und mehr hinfällig. Möge uns die Kolloidchemie der unbelebten Körper immer weiter führen, bis wir endlich in die Geheimnisse der belebten kolloiden Substanzen eindringen können.

Dem Meister der Kolloidchemie sei der Gruß der Pathologen, als deren Sprecher ich mich fühle, gewidmet.

Aus dem Pharmakologischen Institut der Universität Berlin.

Silber und Organismus.

Von Wolfgang Heubner (Berlin). (Eingegangen am 30. August 1939)

I.

Der Name Liesegang ist durch die Photographie seit langer Zeit mit dem Silber verknüpft. Auch die berühmten „Liesegang'schen Ringe", die Raphaels Namen zuerst in der Welt bekannt machten, bestanden aus Silberchromat. Und oftmals wieder ist er seither zu Problemen des Silbers zurückgekehrt. So kann man diesen verehrten Mann und Freund wohl kaum würdiger feiern, als daß man ihm über Umsetzungen des Silbers in der kolloiden Umwelt des Organismus berichtet.

II.

Das Verhalten des Silbers im Organismus ist seit langer Zeit als etwas eigentümliches bekannt durch die Argyrie (Argyrose). Sie besteht in Ablagerung von Schwefelsilber an einer Reihe faseriger und membranöser Gebilde des Bindegewebes (besser Grundgewebes): an elastischen Fasern, Bindegewebsfasern, Zwischenmembranen der Glomeruli in der Niere, der Plexus chorioidei im Gehirn, der Basalmembranen der Schweiß- und anderer Drüsen usw. mehr. Diese Ablagerung erfolgt in relativ langen Zeiträumen bei länger dauernder regelmäßiger Silberzufuhr, beharrt aber dann mehrere Jahrzehnte, ja soweit sich urteilen läßt, lebenslang völlig unverändert. (Sollten überhaupt Veränderungen eintreten, so sind sie auf jeden Fall äußerst geringfügig.)

Dieser Tatbestand ist mindestens in zwei Richtungen von großem biologischen Interesse: Einmal ist die Beharrlichkeit der argyrotischen Verfärbung der Haut und innerer Organgebilde ein unbedingter Beweis dafür, daß die mit feinsten Körnchen von Schwefelsilber imprägnierten Gewebselemente viele Jahrzehnte lang in ihrer Form erhalten bleiben, also nicht wie drüsige, Blut-, Epidermis- und ähnliche Zellen eine begrenzte Lebensdauer haben. Zweitens ist die Auszeichnung dieser Gebilde gerade durch das Silber eine auffallende Erscheinung deswegen, weil wir auch sonst die Ablagerung von Metallsulfiden im Gewebe kennen, wie Bleisulfid, Quecksilbersulfid, Wismutsulfid in der Mundhöhle, die beiden letztgenannten auch im Darm; dabei aber niemals eine analoge elektive Bevorzugung bestimmter Gewebselemente sehen wie beim Silber. Da gelegentlich Schwefelsilber auch in Ablagerungen ohne diese elektive Anordnung angetroffen wird, könnte man vermuten, diese Auszeichnung vor anderen Metallen sei nur dadurch bedingt, daß das Silber länger als diese lange Zeit zugeführt werden kann, ohne eigentliche Vergiftungserscheinungen hervorzurufen. Aber auch bei lokaler Anwendung, wo eine solche Giftwirkung auszuschließen ist, gibt es lokale Argyrie, sowohl bei arzneilichem Gebrauch wie bei industrieller Berührung, während etwas Analoges bei keinem anderen Metall bekannt ist.

Die im Tatbestand der Argyrie enthaltene Problematik veranlaßte mich, Untersuchungen an Augen und Ohren von albinotischen Kaninchen über die Umwandlungen elementaren Silbers anzustellen; die dabei künstlich gesetzte Veränderung kopierte das für gewisse Formen der gewerblichen lokalen Argyrie verantwortliche Eindringen von feinen Silbersplitterchen in die Haut[1]).

Bei diesen Untersuchungen erfreute ich mich vielfacher Hilfe: Fräulein Margarete Stuhlmann fertigte sämtliche histologischen Präparate von Ohren, sowie alle Mikrophotographien an; der Augenarzt Dr. Kurt Steindorff unterstützte mich bei den ersten Eingriffen am Auge, vor allem aber durch Beobachtungen mit Hilfe des Hornhautmikroskops und der Spaltlampe; die Augenklinik und das Pathologische Institut der Berliner Universität ließen Schnitte der Augenbulbi meiner Versuchstiere anfertigen; die Berliner Vertretung der Firma E. Leitz-Wetzlar erlaubte und förderte die Aufnahme farbiger Mikrophotographien mit einer bei ihr aufgestellten neuen und schönen Apparatur modernster Konstruktion. Allen Genannten bin ich viel Dank schuldig.

Über einen Teil der Versuche — ausschließlich an der Hornhaut — wurde bereits kurz berichtet[2]): damals zog ich den Schluß, daß das beschriebene Verhalten des Silbers eine Eigentümlichkeit für die Hornhaut sei und von dem Verhalten in anderen Geweben abweiche; inzwischen habe ich die Erfahrung gemacht, daß auch im durchbluteten Gewebe des Ohres genau das gleiche zu beobachten ist. Übrigens findet sich, wie ich früher übersehen hatte, auch in der älteren Literatur eine Angabe, die in voller Übereinstimmung mit meinen Beobachtungen steht: Blaschko[3]) beschrieb bei der lokalen Argyrie

[1]) Vgl. dazu W. Heubner, Heffter's Hdb. exper. Pharmakol. (Berlin 1927—34) **3**, 2066.

[2]) W. Heubner, Arch. ital. Sci. farmacol. **6**, Supplement: Festschrift für Benedicenti **1937**, S. 555.

[3]) Blaschko, Mh. Dermat. **5**, 197 (1886); Arch. mikrosk. Anat. **27**, 651 (1886).

von Silberarbeitern in der Haut eingeheilte Metallsplitterchen als teilweise überzogen von einer schwarzen Kruste und in ihrer Peripherie schwarze Bröckelchen, die er wegen ihrer Unlöslichkeit in Salpetersäure als Schwefelsilber ansah.

III.

Ich behandelte Albinokaninchen in der Weise, daß kleine Scheibchen dünnen blanken Silberblechs in eine operativ — am Auge in Kokainanästhesie — gesetzte Gewebstasche eingelegt wurden; am Auge wurde die Kornea genommen, am Ohr das zarte Bindegewebe zwischen Haut und Ohrknorpel (in einem Fall wurde versehentlich der Ohrknorpel durchstoßen und das Silberstück zum Teil in die Knorpelwunde geschoben). Die Silberscheibchen hatten im Anfang eine Dicke von 0,1 mm und ein Gewicht von etwa 1 mg, in den meisten Versuchen jedoch nur von 0,02 mm und etwa 0,2 mg. Sie wurden aus Stückchen des reinsten im Handel erhältlichen Silberblechs geschnitten und unmittelbar vor der Verwendung mit etwas konzentrierter Salpetersäure, danach mit destilliertem Wasser behandelt. In 5 Versuchen gelang es nicht, das Silber lange genug zur Einheilung zu bringen, vielmehr wurde es nach wenigen Tagen oder jedenfalls vor Ablauf eines Monats wieder ausgestoßen; auch später kam noch gelegentlich eine solche Ausstoßung vor, nachdem sich das Silberscheibchen allmählich mit der Kante senkrecht zur Oberfläche des Organs gedreht hatte. Dennoch blieb eine ausreichende Zahl von Fällen übrig, an denen die erwünschten Kenntnisse über die eintretenden chemischen Veränderungen gewonnen werden konnten.

Am Auge konnte ich in 8 Fällen, am Ohr in 7 Fällen bei insgesamt 9 Tieren brauchbare Beobachtungen anstellen. Die Versuchszeiten beliefen sich für die Beobachtungen am Auge auf 1, $1^1/_2$, $2^1/_2$, 3, $5^1/_2$, $6^1/_2$, 20 und 26 Monate, am Ohr auf $3^1/_2$, 6, 11 und $14^1/_2$ Monate (3 Tiere gingen interkurrent ein). Die Beobachtung konnte an der Hornhaut natürlich sehr schön schon während des Lebens vorgenommen werden, oft schon einfach mit der Lupe, bei Zweifelsfällen unter Zuhilfenahme der Spaltlampe und des Binokularmikroskops; die Sicherheit der Feststellungen gewann noch, wenn die Tiere während der Beobachtung narkotisiert wurden, wozu sich Evipan intravenös als geeignet erwies, wenn durch vorsichtiges Austasten der Dosis die individuelle Empfindlichkeit gebührend berücksichtigt wurde.

An 3 Hornhäuten wurde nach dem Tode der Tiere oder Enuklation des Bulbus die mikroskopische Untersuchung am fixierten Präparat vorgenommen, und zwar einmal unmittelbar von der Oberfläche der Hornhaut her unter mechanischer und chemischer Bearbeitung, zweimal an Mikrotomschnitten nach Einbettung, auch hier natürlich unter Benutzung chemischer Reagenzien. Neben ungefärbten wurden gefärbte Schnitte studiert. An den Ohren war im Leben natürlich viel weniger zu ermitteln, obwohl durch Beseitigung der Haare und Durchtränkung der pigmentlosen Haut mit Öl eine relativ gute Kontrolle ermöglicht wurde; die wesentlichsten Feststellungen wurden auch hier an Mikrotomschnitten nach Härtung und Einbettung getroffen.

Als besonders wichtig erwies es sich zur Gewinnung eines richtigen Urteils, daß alle Schnitte bei verschiedenen Arten der Beleuchtung betrachtet wurden, besonders in der Aufsicht und bei Belichtung mit verschiedener Intensität und unter verschiedenem Einfallswinkel. Sehr wertvoll war die Betrachtung bei gleichzeitig durchfallendem und auffallendem, beiderseits ziemlich abgeblendetem Licht.

IV.

Die Entwicklung der chemischen Veränderungen war grundsätzlich an allen untersuchten Objekten die gleiche: jedoch war das Tempo ihres Vorwärtsschreitens unerwartet verschieden. Es ist mir unmöglich zu sagen, ob hierbei etwa eine Verschiedenheit der Gewebsschichten, in die die Metallstückchen jeweils geraten waren, mit im Spiele war; doch glaube ich dies nicht, weil z. B. am gleichen Tier das zum Teil in den Ohrknorpel implantierte Stück in gleichen Zeiten die gleichen Veränderungen erlitt wie ein nur im Bindegewebe liegendes Stück im Nachbarohr. Die wesentlichste Ursache der genannten Tempoverschiedenheiten dürfte daher in individuellen Variationen des Stoffwechsels gegeben sein.

So sahen wir in der Hornhaut eines Tieres bereits $3^1/_2$ Wochen nach der Implantation in der nächsten Nachbarschaft des Metallstückchens, aber deutlich von ihm getrennt, schwarze Körnchen in der klaren Hornhaut liegen, und zweimal wurden solche Körnchen am lebenden oder toten Organ ermittelt, nachdem das Metallstückchen $1^1/_2$ und 5 Monate nach der Implantation ausgestoßen worden war. Demgegenüber blieb bei einem anderen Tier ein Silberplättchen in der Hornhaut mindestens 9 Monate völlig blank, um erst im Laufe des folgenden Jahres allmählich schwarz zu werden, schließlich auch in der Nachbarschaft schwarze Körnchen abzusetzen.

Die Summe aller Beobachtungen läßt sich am besten zusammenfassend etwa folgendermaßen darstellen: Das erste, was geschieht, ist erklärlicherweise die Bildung einer Art von Narbengewebe, d. h. einer Kapsel aus feinen Bindegewebszügen, die sich der Gestalt des — oft gewellten und verbogenen — Silberplättchens anpaßt, auch etwa aus der Oberfläche des Gewebes herausragende Ecken des Silberplättchens fest überzieht. Bei Versuchen zur Extraktion des Silberstückchens oder feiner, durch das Mikrotom herausgeschnittener Spangen desselben aus dem Gewebe (post mortem) haftete stets eine reichliche Schicht dieser Bindegewebskapsel an dem Metall. Sie führte übrigens in der Hornhaut — nach Abklingen der anfänglichen Reizerscheinungen — niemals zur Trübung der klaren Sicht auf das Metallstück und seine Umgebung.

Wir beobachteten 2 Tiere, in denen das Silberstück aus der Kornea herausfiel, ohne sonstige Veränderungen zu zeigen, nämlich nach 1 und 3 Monaten. In anderen Fällen waren die ersten Veränderungen zu bemerken zweimal nach 3 Wochen, je einmal nach 5 und 6 Wochen, sowie $4^1/_2$ und mehr als 9 Monaten. Sicherlich sind die ersten Veränderungen schwer zu erkennen, wie vor allem die Untersuchung mikroskopischer Schnitte bei verschiedenen Arten der Beleuchtung lehrte: Im voll auffallenden Lichte — das ja am lebenden Tier allein in Frage kommen kann — ist nämlich die blanke Metalloberfläche sehr schwer zu unterscheiden von einer Metallfläche, die mit Kriställchen von Chlorsilber besetzt ist. Solchen begegnet man nämlich bei sorgfältiger Untersuchung im Mikroskop, wobei natürlich die Anwendung von Thiosulfat und konzentriertem Ammoniak die Identifizierung des Chlorsilbers ermöglicht; wenn man gelernt hat, durch zweckmäßige Benutzung der Abblendung des Lichtes, vor allem aber der Kombination von schwachem durchfallendem mit auffallendem Licht die Objekte abzutasten und dabei die Art und Helligkeit, auch die Farbtönung des reflektierten Lichts genau zu beachten, so kann man auch ohne chemische Reaktionen das Chlorsilber vom Metall unterscheiden (vgl. farbige Fig. 1, Tafel I, auch Fig. 4, Tafel II). Es sitzt meist punkt-, zuweilen flächenförmig auf der blanken Metallfläche auf, in seiner Form wohl zu definieren durch die verschiedenartige Reflexion des Lichtes von den Kristallflächen je nach seiner Einfallsrichtung. Das Metall selbst ist im Schnitt stets nur hell spiegelnd, an den kristallbesetzten Stellen nach der Ablösung ein wenig körnig, aber nicht erkennbar kristallinisch. Es ist also sehr wahrscheinlich, daß die erste Absetzung von Chloridkristallen auf der Metallfläche am lebenden Tier nicht erkannt werden kann.

An sich ist es gewiß merkwürdig, daß Chlorsilber sich in einem Milieu kristallisiert ausscheiden soll, das immerhin eine etwa 0,1 normale Chloridlösung darstellt und das ohne Zweifel nicht stagniert, sondern mit einer gewissen Geschwindigkeit vorwärts fließt. In diesem Zusammenhang ist es wichtig, zu erwähnen, daß auch in dem viel besser durchbluteten Ohr genau gleichartige streifchenförmige Beläge von Chlorsilber festzustellen sind. Man sollte meinen, daß die Löslichkeit des Chlorsilbers mit etwa 0,1 mg/Proz. (bei Zimmertemperatur), noch dazu bei Gegenwart von 0,1 normaler (also 10^4-facher) Konzentration an Chlorid in der Gewebsflüssigkeit und bei der Langsamkeit des ganzen Umsetzungsprozesses zum Abtransport des jeweils gebildeten Salzes ausreichen müßte. Merkwürdig ist ferner, daß das Licht, dem das Chlorsilber natürlich nicht nur am Auge, sondern auch unter der dünnen pigmentlosen Haut des albinotischen Kaninchenohres ausgesetzt ist, die dauernde Existenz von Chlorsilber zuläßt.

Freilich ist es notwendig, zu sagen, daß die Existenz von blankem Silber und Chlorsilber allein nur eine Annahme ist, die bisher noch nicht durch eine eindeutige Beobachtung gestützt ist. Vielmehr wurde an den von mir untersuchten Objekten stets nur die Gegenwart von Silber, Chlorsilber und einer dritten Substanz, nämlich Schwefelsilber beobachtet (vgl. Fig. 4). Gewiß gab es, wie gesagt, streifenförmige kleine Flächen, auf denen nur Chlorsilber zu entdecken war, aber auf anderen Stellen des gleichen Silberstücks haftete immer auch Schwefelsilber. Es ist ohne weiteres verständlich, daß dies schwarze Material viel intensiver die Aufmerksamkeit auf sich zog als das so silberähnliche Chlorsilber, daß daher auch am lebenden Auge meist nur „dunkle", „bräunliche bis schwärzliche" Verfärbung des Metallstückchens vermerkt wurde (vgl. Fig. 5). Es ist ferner verständlich, daß auch im mikroskopischen Präparat das Chlorsilber nur dann deutlich erkannt werden konnte, wenn es Kristalldrusen in deutlicher räumlicher Distanz oder in ausgesparten Räumen zwischen den Sulfidkristallen gebildet hatte. Erst die Anwendung chemischer Reagenzien, insonderheit Thiosulfat (5—10 Proz.) oder Ammoniak (25 Proz.) machte deutlich, daß auch dort, wo alles einheitlich schwarz, also wie reine Sulfidablagerung erschien, recht viel Chlorid zwischengebettet war (vgl. farbige Fig. 1 und 2, Tafel I). Im ganzen habe ich den Eindruck

Fig. 1. Schnitt durch Kaninchenohr 6 Monate nach Einlegen eines Silberplättchens, das sich dabei S-förmig faltete. Beim Schneiden verschob das Mikrotommesser den einen Zipfel der herausgetrennten Metallspange in ihrem Bindegewebsbett (auf dem Bilde nach rechts). Abseits von dieser Spange (nordöstlich der rechten Spitze) ist eine kleine Ecke des Silberplättchens für sich getroffen und quer durchschnitten. Die Beleuchtung des Präparates erfolgte mit schwachem Licht von unten, mit hellem Licht von oben. Man sieht überall an den queren Durchschnitten das Metall hell schimmern, außerdem auch an verschiedenen Stellen, wo sich der das Metall umschließende Belag abgelöst hat. Der ursprüngliche Zustand einer festen Umschließung des Metalls durch eine schwarze Kruste ist an dem abseits liegenden kleinen Stück ganz rechts noch erhalten und deutlich erkennbar. An der großen S-förmigen Spange sieht man den schwarzen Belag flächig auf dem Metall liegen. Nahe der vorderen Umbiegungsstelle nach links hat sich der Belag in 3 rechtwinkeligen Plättchen abgehoben und nach außen verdreht; die dadurch sichtbar gewordene Unterseite des Belages leuchtet blaß grau-gelblich, fast so hell, wie die Metallfläche selbst; sie besteht nach allen sonst gewonnenen Erfahrungen im wesentlichen aus Chlorsilber. — Rings um die Silberspange sieht man die dichteren Faserzüge der Bindegewebskapsel.

Fig. 2. Derselbe Schnitt wie Fig. 1, bei hellerem durchfallenden und etwas abgeblendetem auffallenden Licht. (Vergrößerung etwas geringer als auf Fig. 1.) Der Metallglanz ist nur noch an einigen Stellen an der dem Beschauer zugekehrten Kante der durchschnittenen Silberspange zu sehen, sonst alles dunkel. Die drei abgesprengten und nach außen gekehrten Plättchen des Belages sehen braun aus und sind im Verhältnis zu der schwarzen Farbe des Belages bei Belichtung von oben (vgl. Fig. 1) und zu der Dicke der schwarzen Kruste (vgl. das Einzelstück auf Fig. 1) recht gut lichtdurchlässig; offensichtlich bestehen sie nicht aus einer kompakten Masse reinen Silbersulfids.

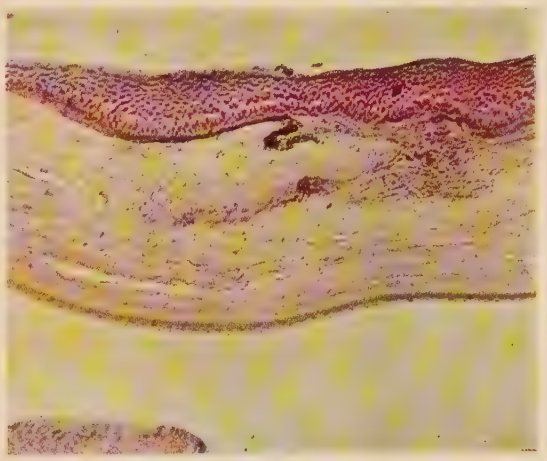


Fig. 3. Schnitt durch die Hornhaut eines Kaninchens, in der etwa $1^1/_2$ Monate lang ein Silberplättchen gelegen hatte; nach dessen Ausstoßung waren in der Narbe staubförmige schwarze Partikelchen zu sehen gewesen. Zwei Jahre danach wurde das Auge enukleiert. Die Narbe ist gut erkennbar an dem unregelmäßigen Verlauf der Bindegewebsfasern und -lamellen. Das Hornhautepithel ist verdickt. Offensichtlich hat sich die ursprüngliche Lagerung der dunklen Partikelchen im Inneren des Stratum corneae zum Teil umgewandelt in eine saumartige Anhäufung in der Bowmann'schen Membran (der obersten Schicht unterhalb des Epithels).

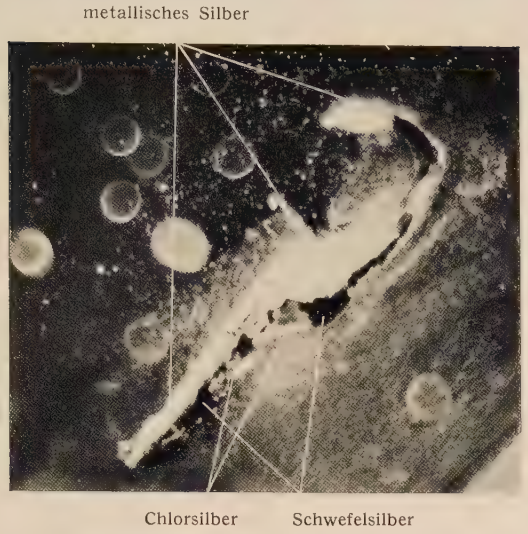


Fig. 4. Schnitt durch die Hornhaut eines Kaninchens, in der 3 Monate lang ein Silberscheibchen gelegen hat. (Das Präparat ist etwas entstellt durch Luftblasen.) Beleuchtung abgeblendet durchfallend, außerdem hell auffallend. Rechts unten die Deszemet'sche Membran. Die (im Bilde oben) aufgebogene Ecke des Silberscheibchens ragte etwas über die Hornhautfläche heraus, war jedoch bedeckt von einer Bindegewebshülle. Die durch das Mikrotom herausgeschnittene Spange hat sich in der Mitte etwas verdreht, daher die breite hell-leuchtende Fläche des Silbermetalls; nach Südwesten zu weist ein reiner Querschnitt des Scheibchens. Am südöstlichen Rande der Spange und oben nahe dem hakenförmigen Ende sieht man einen schwarzen Belag von Schwefelsilber; an anderen Stellen — zum Teil wie eingesprengt in das Schwefelsilber und von diesem partiell umschlossen — erscheinen hellgrau gefärbte kristallinische Strukturen (Chlorsilber).

Fig. 5. Schwarzgefärbtes Silberstück in der Hornhaut eines Kaninchens $14^1/_2$ Monate nach der Implantation.

Fig. 7. Durchschnitt durch das Ohr eines Kaninchens, in dem $3^1/_2$ Monate ein Silberscheibchen gelegen hatte. In der Mitte des Präparates sieht man den Querschnitt der Knorpelplatte des Ohrs. Die obere Hautdecke hat — vielleicht als Reaktion auf die Verwundung — eine Falte ausgebildet. (In anderen Schnitten des gleichen Ohrs war das Silberstück erhalten geblieben und getroffen worden.) Der abgebildete Schnitt stammt von der Region der Peripherie des Scheibchens; die Gewebslücke, in der ein Randstück des Metallscheibchens saß, ist deutlich erkennbar. Man sieht sehr gut, wie ein Streifen schwarzer Partikelchen getrennt vom Rande der Lücke aufgereiht ist, und in der Nachbarschaft (links) ganz außerhalb auch des Längsbereichs der herausgeschnittenen Silberspange in der gleichen Gewebsschicht weitere schwarze Körnchen strangförmig gelagert sind.

Fig. 6. Dasselbe Silberstück wie Fig. 5 in der Hornhaut nach dem Tode des Tieres und mehrtägigem Aufenthalt des Bulbus in 70 proz. Alkohol bei Lupenvergrößerung gezeichnet. Es lag seit insgesamt 20 Monaten in der Hornhaut. Man sieht die in deutlichem Abstand von dem kompakten Stück gelagerten schwarzen Brökelchen und den dunkler (gelblich) gefärbten Hof rings herum.

gewonnen, daß immer mehr Chlorid gegenwärtig war als Sulfid. Dennoch ist der äußere Eindruck im wesentlichen der, daß das Silberstück allmählich von einer festen schwarzen Kruste umhüllt wird. Aber es ist ja keine neue Erfahrung, daß wenig schwarze Materie genügt, um viel farblose Materie schwarz zu färben. Vielleicht liegt gerade darin eine Erklärung für die Existenz des Chlorsilbers trotz Belichtung.

Die Reaktionen zum Nachweis des Schwefelsilbers waren: Unlöslichkeit in Thiosulfat, Ammoniak und verdünnter kalter Salpetersäure, rasche Lösung in Zyankalium (5 Proz.), langsamere in konzentrierter erwärmter Salpetersäure, Auflösung in Thiosulfat nach vorherigem langdauernden Behandeln mit Ferrizyanid und Auswaschen (Umwandlung in Silbersulfat), Entfärbung durch Jod-Jodkalium, doch Ausbleiben jeder Veränderung bei Zusatz von 5 Proz. Sublimat.

Das metallische Silber war jederzeit dadurch zu identifizieren, daß es beim Erwärmen mit stärkerer Salpetersäure Gasblasen (H_2) lieferte, dabei natürlich selbst in Lösung ging. Bei vorsichtigem Gebrauch und geschickter Bemessung der Einwirkungsdauer der Reagenzien Thiosulfat, Zyanid und Salpetersäure ließ sich leicht nacheinander Chlorid, Sulfid und blankes Metall beseitigen; danach blieb noch die bindegewebige Scheide zurück, die die Gestalt des Silberstückchens durch alle diese Prozeduren hindurch erkennbar bewahrte.

Die Gegenwart des viel schwerer löslichen Silbersulfids neben Silberchlorid in schätzungsweise nicht allzu verschiedenen Mengen ist wohl kaum anders zu verstehen als dadurch, daß in der Gewebsflüssigkeit dauernd eine relativ hohe Konzentration Chlorid neben einer relativ sehr geringen Konzentration einer Sulfid bildenden Substanz vorhanden ist.

Die Herkunft des Schwefels für die Bildung des Schwefelsilbers aus Silberhydroxyd oder vielleicht nur aus Chlorsilber ist nicht bekannt. Mit ausreichender Sicherheit darf man wohl schließen, daß Schwefelwasserstoff in reaktionsfähiger Konzentration in der Gewebsflüssigkeit der Hornhaut oder des Ohres nicht vorhanden ist. Daher ist man genötigt, an organische Thiolverbindungen zu denken. Daß diese bei der Reaktion mit metallischen Atomen ihren Schwefel abspalten können, wird man kaum für unwahrscheinlich halten dürfen.

V.

Nach einer gewissen, individuell verschiedenen Zeitperiode, in der sich das Silberstückchen in eine immer dichter werdende Kapsel von Chlorid-Sulfidkristallen quasi einschließt, zeigt sich eine neue Erscheinung darin, daß anfänglich in engster Nachbarschaft, später in größerer räumlicher Distanz von dem Metallstück und seiner Kristallkruste, schwarze, kristallinische Körnchen und Bröckchen im Gewebe auftreten (vgl. Fig. 6). Auch sie bestehen aus Silbersulfid. Zwischenliegende Strecken des Gewebes sind völlig frei davon, nur fiel es gelegentlich sowohl bei Lupen- wie mikroskopischer Vergrößerung auf, daß die Nachbargebiete eine gelbliche Verfärbung aufwiesen. Auch in einer farbigen Reproduktion der menschlichen Haut bei Blaschko[4]) ist diese eigentümliche Verfärbung erkennbar. Ob sie auf kolloid verteiltes Schwefelsilber zurückzuführen ist, vermag ich nicht zu entscheiden.

Die weitere Ausbreitung des Schwefelsilbers erfolgt anscheinend auf vorgezeichneten Bahnen; man sieht die entfernteren Bröckel gewöhnlich in einer Linie liegen, die der Oberfläche des Organs parallel läuft, also entsprechend den Lymphbahnen an diesen flächenhaft entwickelten Organen wie Hornhaut und Kaninchenohr (vgl. Fig. 7, Tafel II).

Ob dieser „Transport" durch den einfachen Schub der Flüssigkeit oder unter Mitwirkung von Wanderzellen erfolgt, oder endlich unter Zwischenschaltung chemischer Vorgänge, wie Auflösung und wiederholter Fällung, muß unentschieden bleiben. Beachtlich ist jedoch, daß der „Transport" unter allen Umständen sehr langsam vor sich geht, langsamer als im allgemeinen die Bildung des Schwefelsilbers.

Immerhin scheint mir, daß die Erscheinungen mindestens nicht ganz ohne chemische Verwandlungen denkbar sind. Denn in der „Kruste" unmittelbar auf dem Metall sind ja die Kristalle, vermutlich die beiden Arten von Kristallen AgCl und Ag_2S, so fest ineinandergewachsen, daß sie eine Art Gestein bilden, also erheblicher mechanischer Kräfte bedürfen, um auseinander getrieben zu werden (vgl. farbige Fig. 1 und 2, Tafel I).

Dies war an in toto herausgestanzten Stückchen ebensogut festzustellen, wie bei der meist unbeabsichtigten Verschiebung des kompakten Metalls durch das Mikrotommesser oder beim Herausziehen der Metallspange aus einem Schnitt mit Hilfe einer feinen Pinzette. Gewöhnlich riß dabei die Bindegewebskapsel mit der sie imprägnierenden Kruste auseinander, so daß ein Teil

[4]) Blaschko, Arch. mikrosk. Anat. **27**, Tafel XXXIV (1886).

der Kristallschale am Metallstück, ein Rest aber an den Rändern der gesetzten Gewebslücke hängen blieb.

Außerdem waren die ausgebildeten Einzelkristalle zuweilen deutlich größer als viele der später im Gewebe angetroffenen Bröckelchen. Besonders auffällig war diese Verkleinerung der Einzelgröße der Partikelchen in einem Fall, wo ein Silberstück nur $1^1/_2$ Monate in der Hornhaut gelegen hatte, doch in der nach seiner Ausstoßung gebildeten Narbe von vornherein zurückgebliebene schwarze Körnchen erkennbar gewesen waren. 25 Monate nach der Einpflanzung wurden (im gleichen Meridian) auch auf der Iris des sonst pigmentlosen Tiers 3 feine dunkle Körnchen festgestellt (Binokularmikroskop, Spaltlampe, Narkose!). Das Auge wurde erst einen weiteren Monat später aufgearbeitet und mikroskopisch untersucht: es fand sich noch immer in der Hornhaut ein Häufchen dunkler Bröckelchen, von ihnen ausgehend ein sehr feiner, doch aufs deutlichste gefärbter Saum in der obersten Schicht des Hornhautstromas unmittelbar unter dem Epithel (der „Bowman'schen Membran" vgl. farbige Fig. 3, Tafel I). Dieser konnte nur aus ganz besonders kleinen Kriställchen Schwefelsilber bestehen.

VI.

Scheut man sich nicht vor ein wenig Intra- und Extrapolation, so darf man sich auf Grund der geschilderten Erfahrungen die Entstehung der lokalen Argyrie aus eingedrungenen Splittern von Silbermetall vielleicht folgendermaßen vorstellen:

Das anfänglich gebildete Silberhydroxyd setzt sich sogleich mit dem Chlorid und der Kohlensäure der Gewebe zu Chlorsilber um, das unmittelbar an dem Metallstück auskristallisiert. In gleicher Weise reagiert das Hydroxyd (oder das primär gebildete Chlorid erst sekundär?) mit einer Thiolverbindung, wobei über gewisse Zwischenstufen ebenfalls unmittelbar an Ort und Stelle Schwefelsilber entsteht. Irgend wann dürfte bei diesen Umsetzungen auch das Licht hineinspielen. Die gebildeten Kristalle lösen sich allmählich partiell wieder soweit auf, daß Bruchstücke von ihnen aus der sie anfänglich umklammernden Bindegewebshülle und dem Verbande mit den Nachbarkristallen frei werden und mit dem Lymphstrom kurze Strecken vorwärts geschoben werden können. Diese Prozesse der Auflösung und Fortbewegung sind grundsätzich langsamer als der Vorgang der Bildung von Chlorid und Sulfid.

In größerer Entfernung von der höchsten Silberkonzentration (unmittelbar an dem Metallstück) unterliegen die abgetrennten Partikel weiterhin einer langsamen Auflösung. Offenbar ist aber die Fortführung der gelösten Anteile niemals vollständig über größere Entfernungen möglich, vielmehr werden sie schon in der Nachbarschaft erneut niedergeschlagen, bis sie schließlich zu Orten oder bestimmten Strukturen des Gewebes gelangen, wo ihre erneute Auflösung nicht mehr möglich ist; dann erst ist der eigentliche Zustand der Argyrie erreicht.

Die in dem längst beobachteten Fall (nach 2 Jahren) eingetretene Ablagerung in einem sehr schmalen Bereich unmittelbar unterhalb des Epithels der Hornhaut entspricht einer charakteristischen Anordnung, wie man sie bei der Argyrie in der menschlichen Haut findet. Wodurch solche Orte oder Gewebselemente besonders ausgezeichnet sind, ist heute noch dunkel. Gegen die naheliegende Annahme, daß sich in ihnen Eiweißstoffe mit besonders reichlichen fixen Thiolgruppen finden, sprechen Untersuchungsbefunde von Buffa[5]), Heffter[6]) und Arnold[7]), nach denen die Nitroprussidreaktion gerade an Bindegewebsstrukturen ausblieb, und zwar unter Bedingungen, die an zahlreichen anderen Gewebsarten stark positive Reaktion ergaben. So könnte man versucht sein, eine bisher nicht definierbare Beziehung zwischen Chlorsilber und Schwefelsilber bei ihrer Ablagerung auch an den endgültigen, bei der Argyrie imprägnierten Orten anzunehmen und eine besondere Beziehung dieser Orte zum Chlorid zu suchen. Gewisse Anhaltspunkte für einen in dieser Richtung liegenden Zusammenhang könnte man in der eigentümlichen Bevorzugung der Membranen in den Glomeruli der Niere, den Plexus chorioidei des Gehirns und den Schweißdrüsen der Haut erblicken, also in Gebilden, die offenbar dauernd von einer chloridreichen Flüssigkeit passiert werden. Weiterhin verdient es Beachtung, daß gerade die Haut zu den chloridreichsten Organen gehört, und daß es eine „trokkene" Chlorretention gibt, d. h. eine Retention von Kochsalz, die das gleichzeitig retinierte Wasser in bezug auf die normale osmotische Konzentration übertrifft. Man könnte aus der Kombination dieser Tatsachen die Vermutung ableiten, daß die faserigen und membranösen Gebilde des Bindegewebes in der Lage sind, Chlorid in höherer Konzentration aufzunehmen,

[5]) Buffa, J. Physiol. et Path. gén. **6**, 645 (1904).
[6]) Heffter, Med.-naturwiss. Archiv **1**, 81 (1908).
[7]) Arnold, Hoppe-Seyler's Z. **70**, 300 (1910).

als im strömenden Blut und in der Gewebsflüssigkeit enthalten ist. Träfe dies zu, so wäre wenigstens die Möglichkeit für einen ersten Schritt in Richtung der Erkenntnis getan, warum unter allen Metallen gerade nur das Silber zur Ablagerung seines Sulfids so bevorzugt gerade an diesen bestimmten Gebilden befähigt ist, warum also die Argyrie so einzig dasteht.

Die entwickelten Vorstellungen enthalten ohne Zweifel sehr viel Hypothetisches. Dies kann kaum anders sein, weil wohl deutlich geworden ist, daß die einfachen chemischen Probleme der primären Umwandlung des metallischen Silbers und der Abscheidung der zum Teil lichtempfindlichen Umwandlungsprodukte keineswegs als geklärt angesehen werden können. Möge der Meister Liesegang sich ihrer annehmen!

Zusammenfassung.

Nach der Implantation von metallischem Silber in die Hornhaut oder das subkutane Gewebe des Ohres von Albinokaninchen wurden im Verlauf von Zeiträumen, die nach Wochen bis Vierteljahren zählten, unmittelbar auf der Fläche des Metalls Ablagerungen von zwei Arten von Kristallen beobachtet, die als Chlorsilber und Schwefelsilber anzusprechen waren; sie schienen teils neben-, teils durcheinander zu wachsen. Im weiteren Verlauf erschienen schwarze Bröckel, die sich wiederum wie Schwefelsilber verhielten, in etwas entfernter gelegenen Abschnitten des Gewebes, um sich ganz allmählich im Laufe von Jahren in einer Weise umzulagern, die bereits gewisse Analogien zu der von der Argyrie her bekannten Ablagerungsart erkennen ließ.

Die chemischen Probleme, die das gemeinsame Auftreten von Chlorid und Sulfid bei Gegenwart von Alkalichlorid und Licht bietet, sowie mögliche Schlußfolgerungen biologischer Art werden kurz dargelegt.

Aus dem Anatomischen Institut der Universität Königsberg i. Pr.

R. E. Liesegang's Diffusionshistologie.

Von K. Zeiger (Königsberg i. Pr.). (Eingegangen am 30. August 1939)

Die Arbeiten von R. E. Liesegang über mikrotechnische, histochemische und histologische Fragen fallen in die Zeit einer entscheidenden Wende der biologischen Strukturforschung. Von den Histologen vielleicht weniger beachtet als von Biologen, Pathologen und Klinikern begleiten sie die Entwicklung der altehrwürdigen Mikrotomhistologie zur modernen Feinbauforschung, die sich in den letzten 30 Jahren unmerklich vollzogen hat. Nicht allein durch viele neue und originelle Beobachtungen, mehr noch durch die ungemein anregende Art ihrer Deutung, vor allem aber durch die unbekümmerte Frische, mit der hier die Grenzen zu recht unterschiedlichen Forschungsgebieten überschritten werden, haben die Untersuchungen Liesegang's jenen Umschwung fördern helfen. So ist eine Würdigung dieses Ausschnittes der überaus vielseitigen Forschertätigkeit des verehrten Jubilars zugleich auch ein Blick auf die Ziele und Grenzen mikromorphologischer Forschung und ihre Wandlungen.

Liesegang kommt von der praktischen Photochemie. Zu Hause in der väterlichen Fabrik in Düsseldorf hat er viele Jahre lang photographische Emulsionen studiert und neue Fabrikate entwickeln helfen. Dort kam er zu seinem späteren Lieblingsgebiet, den Diffusionsvorgängen und chemischen Reaktionen in Gallerten. Damals entdeckte er auch schon die eigenartigen, nach ihm benannten rhythmischen Niederschlagsbildungen, die ihn überall in den Naturwissenschaften bekannt gemacht haben. In der launigen kleinen Selbstbiographie (58), die ihm zu seinem sechzigsten Geburtstag abgerungen wurde, sagt er zu jener Zeit: „Neben dem Photographischen blieb immer das Interesse für das Biologische. Auch hierfür schien aus chemischen Reaktionen in Gallerten allerlei zu lernen sein."

Diesem Programm, wenn man es so nennen darf, ist er treu geblieben. Denn wohl die meisten seiner vielen tausend Diffusionsversuche wurden in der Absicht angestellt, durch sie irgendwelche Aufschlüsse für die Analyse der verschiedenartigsten biologischen, physiologischen und pathologischen Erscheinungen zu erhalten. Schon in der ersten Auflage seiner „Beiträge zu einer Kolloidchemie des Lebens" (7) finden sich, hier noch in einem krausen Kunterbunt von anregenden Gedanken, geistvollen Einfällen und nüchternen Versuchsprotokollen versteckt, oft nur aphoristisch hingeworfen, die zahlreichen Fragestellungen und zum Teil auch schon angedeutet

die Lösungen, die den ganzen Umfang der späteren biologischen Arbeiten Liesegang's ausmachen. Sie alle gruppieren sich um einige wenige, aber grundlegende kolloidchemische Erscheinungen, wie die Diffusionsvorgänge unter chemischem Umsatz, die scheinbaren chemischen Fernwirkungen, die Kalkniederschläge, die periodische Niederschlagsbildung und die Keimwirkung in Gallerten, die Schichtungs- und Membranphänomene.

Die Art, wie Liesegang seine Gedanken knüpft und wie er zu seinen Fragestellungen kommt, ist höchst charakteristisch. In den ausgefahrenen Geleisen eng umschriebener, zünftiger Sondergebiete bewegt er sich dabei gerade nicht. Liebt er es doch, recht unterschiedliche aus den verschiedensten Wissensgebieten stammende Einzelheiten, die aus einem schier unerschöpflichen Schatz wirklich lebendigen Wissens jederzeit bei ihm Gestalt gewinnen, in ganz überraschender Weise von einem allgemeineren Gesichtspunkt aus zusammenzuschauen. Hinter einem harmlosen Titel verbergen sich oft unvermutete Zusammenhänge. So wird es schwer, manche seiner Arbeiten einem ganz bestimmten Sondergebiet zuzuordnen. Es ist deshalb auch hier neben den histologisch wichtigeren kolloidchemischen Arbeiten und Berichten über Modellversuche eine Reihe von Veröffentlichungen in den Kreis der histologischen Untersuchungen aufgenommen worden, die auf den ersten Blick nicht hierhin zu gehören scheinen, bei näherem Zusehen aber allenthalben Beziehungen zur Histomorphologie und Histophysiologie aufweisen.

Von 1909 bis 1914 finden wir Liesegang im neurologischen Institut des Gehirnanatomen Ludwig Edinger in Frankfurt a. M. In jene Jahre fallen zwei seiner histologisch bedeutsamsten Forschungsergebnisse: die Erfindung der Mikrotomschnittveraschung und die Aufklärung der Kolloidchemie der Metallimprägnationen. Liesegang hat als erster die Schnittveraschung an tierischen Geweben und Organen durchgeführt, und damit die Grundlagen für eines der wichtigsten histochemischen Verfahren geschaffen. Über zehn Jahre blieb das Verfahren unbekannt. Erst von 1921 ab fand es durch Policard und viele andere eine ernsthafte Würdigung und weiteren Ausbau. Nur fünf Seiten umfaßt diese Arbeit (9). Aber sie enthält schon eine richtige, durch systematische Versuche erhärtete Analyse der Hauptphasen des Veraschungsvorganges und die ersten, wenn auch in ihren Ergebnissen noch negativen Ansätze zu einer chemischen Aschenanalyse. Am bedeutungsvollsten war jedoch die Feststellung dieses so überaus kritischen Untersuchers, daß „die Asche zweifellos an der richtigen Stelle liegt". Sie bezeichnet den außerordentlichen Fortschritt in bezug auf die Ortsrichtigkeit des Nachweises gegenüber den bisher üblichen histochemischen Fällungs- und Färbungsverfahren.

Untersuchungen über die Kolloidchemie der Metallimprägnationen lagen Liesegang als Kenner der Silberumwandlungen bei der photographischen Entwicklung besonders nahe. Sie setzen ein mit einer Arbeit über die Golgi-Methode (14). Grundsätzlich läuft hier der gleiche Vorgang ab wie im Modellversuch, wenn in eine mit Kaliumbichromat versetzte Gelatinegallerte Silbernitrat eindiffundiert. Für Liesegang war eine kolloidchemische Untersuchung dieses Verfahrens, auf dem sich vorzugsweise die klassische Neuronenlehre aufbaut, nur die Auswertung von Erkenntnissen aus vielen solcher Diffusionsversuche. Für die Bildgestaltung bei der „reazione nera" erwies sich als entscheidend die Tatsache, daß das bei den üblichen Konzentrationsverhältnissen der Reagenzien und bei den im Organstück herrschenden Diffusionsbedingungen entstehende Chromatsilber nicht überall sofort in fester Form, sondern in übersättigter Lösung auftritt. Diese kann durch Keimwirkung oder aus anderen Ursachen heraus in die feste Form, den schwarzen Niederschlag von Chromatsilber, überführt werden. Nur dort, wo dies geschieht, bilden sich lokal aus einzelnen Molekeln gröbere Molekülkomplexe, und diese wachsen durch zentripetale Diffusion von Chromatsilber allmählich zu amorphen Niederschlägen mikroskopischer Größenordnung heran.

Das naszierende Chromatsilber ist infolge seiner Beweglichkeit in einem gallertigen Milieu nicht an den Entstehungsort gebunden. Beginnt an irgendeiner Stelle die Überführung in feste Keime, so entblößen diese durch ihr fortschreitendes Wachstum die Umgebung von übersättigter Lösung. Nach dem Prinzip des minimalen Vorsprunges (15) läßt sie ein geringer zeitlicher Vorsprung, ein Früherfertigsein irgendeiner Stelle, im Präparat über andere dominieren. Eine Nervenzelle zum Beispiel, die an sich die Keimbildung auslösen könnte, bringt das nicht mehr fertig, weil nur einen Augenblick früher in oder an einer Nachbarzelle gleicher Art oder einem anderen Gewebselement die Übersättigung schon aufgehoben war, und der Hof um diesen zuerst entstandenen Niederschlag bis zu der erstgenannten Zelle reicht. So wird die eigentümliche und histologisch so bedeutsame Beschrän-

kung der Niederschlagsbildung auf vereinzelte Ganglienzellen oder Bruchstücke von solchen, die „Launenhaftigkeit" des Verfahrens, verständlich. Aus dem gleichen Grund ist aber auch eine Bereicherung des Bildes niemals durch eine neue Überschwemmung des Präparates mit nasszierendem Chromatsilber, also durch eine Wiederholung der Prozedur möglich. Immer werden die schon „gefärbten" Zellen als Großkeime das neue Chromatsilber weiter an sich reißen.

Nicht minder wichtig, wie die Beweglichkeit des Chromatsilbers erscheint auch die des Kaliumbichromats in Gallerten. Bei unrichtiger Abstimmung der Konzentration der Lösungen und der Behandlungszeiten werden die Stellen, die nicht sogleich mit dem Silbernitrat in Berührung kommen, an Kaliumbichromat ärmer, die tiefsten werden sogar ganz chromatfrei. Dort wird auch ein großer Silberüberschuß kein Chromatsilber erzeugen. Bei groben Fehlern in der Wahl der Konzentration ist sogar eine ausschließlich exogene Reaktion (31) möglich. Bei kurz dauernder Chromierung kann die Diffusion des Kaliumbichromats aber auch durch Unterschiede in der Strukturdichte oder durch schwer durchlässige Stellen einzelner Gewebsbestandteile gestört werden. Dadurch können auch unabhängig von der Tiefenlage bestimmte Orte chromatärmer als andere werden. Daraus ergeben sich aber örtliche Konzentrationsunterschiede und damit auch Unterschiede im Übersättigungsgrad des reifenden Chromatsilbers, die wiederum die Schnelligkeit der Überführung an einzelnen Orten beeinflussen. Spuren von Säuren können nach Modellversuchen (30) die Gestaltung von Chromatsilberniederschlägen in Gelatinegel erheblich beeinflussen, da sie die Löslichkeit des Silberchromats steigern und seine Fällung hemmen. Auch dort, wo solche Substanzen im Gewebe lokalisiert sind, wird die Reifung des Chromatsilbers gehemmt, wenn nicht gehindert werden. Es ist also offenbar so, daß ein außerordentlich verwickeltes Zusammenspiel von Diffusionshemmungen und Diffusionsförderungen, bedingt durch das mikroskopische und ultramikroskopische Gefüge der histologischen Substrate zu der für jeden Einzelfall charakteristischen Folge von lokalen Aufhebungen der Übersättigung, zur gegenseitigen Konkurrenz wachsender Keime und damit zum Ablauf der Bildgestaltung führt.

Wenn auch die „schwarze Reaktion" von Golgi ihrem Wesen nach nicht aus einer Spaltausfüllung besteht, so ist doch — und auch diese Einsicht verdanken wir Liesegang — die Wirkung minimaler Räume (17) für ihren Ausfall von größter Bedeutung. Mögen solche Spalten vital präformiert sein, wie die engen Gangsysteme von Drüsen, die sich so wundervoll mit der Golgi-Methode darstellen lassen, oder mögen sie erst durch unterschiedliche Schrumpfung im Gefolge der Fixation erzeugt oder doch vergröbert werden, wie die Spalten an der Oberfläche von Nerven- und Gliazellen, von Kapillarperizyten oder anderen Elementen, die mehr oder weniger elektiv mit dem Verfahren dargestellt werden, auf jeden Fall können solche Spalten zu bevorzugten Diffusionsstraßen für die Reagenzien und damit auch zu zeitlich bevorzugten Orten der Übersättigung werden. Welch andere Faktoren, besonders chemischer Natur die örtliche Niederschlagsbildung und vor allem die Keimbildung beeinflussen, bleibt allerdings offen.

Ebenso bedeutungsvoll wie die vorgenannten Untersuchungen ist die aus der gleichen Zeit stammende Arbeit über die Kolloidchemie der histologischen Silberfärbung (19). Sie befaßt sich vor allem mit der Neurofibrillenmethode von Cajal und hat zum erstenmal die wichtige Doppelrolle herausgestellt, welche den Silberlösungen bei diesem und allen davon abgeleiteten Verfahren zukommt. Bei der Bekeimung solcher Präparate erzeugen bestimmte Gewebsorte durch Reduktion aus Silbernitrat, Silberammoniak oder ihren durch Reaktion mit Gewebssubstanzen entstandenen Verbindungen metallisches Silber. Dazu ist, wie die Praxis lehrt, viel Zeit notwendig, und der Vorgang läuft, soweit er nicht durch Schutzkolloide gehemmt wird, bis zu einer gewissen Sättigungsgrenze. Neben ihrer Bedeutung für die Bekeimung haben die Silberlösungen aber noch eine zweite wichtige Rolle. Sie sind auch die Quelle für die viel größere Menge von Silber, die zur Verstärkung der unsichtbaren Keime notwendig ist, und das latente Bild mit fortschreitender Entwicklung sichtbar macht. Bei der Bekeimung versilbern sich ganz schwach einzelne Orte des Schnittes, indem sie Silberverbindungen reduzieren. Die Entwicklung ist im chemischen Sinn keine Fortsetzung dieser ersten Silberwirkung. Vielmehr wird jetzt die noch unveränderte oder neue Silberlösung durch Zusatz von Entwicklersubstanzen reduziert. Das dabei entstehende nasszierende Silber setzt sich wie bei der physikalischen Entwicklung in der Photographie vor allem auf den vorhandenen Keimen ab.

Liesegang hat eine ganze Reihe von Beweisen für seine Bekeimungstheorie erbracht. So lassen sich unbekeimte Präparate mit einer

Hydrochinon-Silberlösung nicht entwickeln. Es kann sich also hier nicht um eine rein passive Beschickung mit naszierendem Silber handeln. Die letzten Spuren von Silberkeimen sind aus histologischen Präparaten genau so schwer zu entfernen wie aus der photographischen Schicht. Dementsprechend lassen sich anscheinend entkeimte Präparate auch ohne Nachkeimung wieder entwickeln. Deshalb sind Silberpräparate auch allen typischen Abschwächungs- und Verstärkungsverfahren der photographischen Praxis zugängig. Liesegang hat gezeigt, wie unterbekeimte, über- oder unterentwickelte Cajal-Präparate zu retten, und welche erstaunlichen Differenzierungskunststücke durch kombinierte Anwendung dieser Verfahren möglich sind.

Das Problem der Argyrophilie, die für den Histologen so bedeutsame Frage nach dem Wesen der Elektivität der Silbermethoden, kann die Bekeimungstheorie allerdings nicht restlos beantworten. Sie hat aber das große Verdienst, durch die Auflösung des verwickelten Geschehens in ganz bestimmte Teilvorgänge die Problematik klar und eindringlich formuliert und Wege zu ihrer endgültigen Lösung gewiesen zu haben. Schon die so naheliegende Vermutung, daß sich an Orten tiefster Schwärzung im Präparat auch immer „mehr Silber" finden müsse, ist nach Liesegang falsch. Denn nach Modellversuchen in einer Arbeit über „die Geburt des Silbers" (3) ist für den Grad der Schwärzung nicht allein die Menge des Silbers, sondern auch die Art seiner Verteilung maßgebend, da die Deckkraft der Silberteilchen mit der Zunahme der Teilchengröße außerordentlich anwächst. Also auch das gelbe Plasma einer Nervenzelle im Cajal-Präparat braucht nicht ärmer an Silber zu sein als die tiefschwarzen Fibrillen.

Die gleichen Versuche zeigen aber auch noch ein anderes. Während der Entwicklung kann durch Schutzkolloidwirkung die Bildung von grobkörnigem Silber und damit die zunehmende Deckung erheblich verzögert werden. Die Polychromie des Silbers in den Präparaten ist außer durch die Keimzahl gerade durch solche Vorgänge bedingt. Bei dem verwickelten Aufbau histologischer Objekte und je nach der Art ihrer Vorbehandlung ist der Gehalt an derartig wirksamen Stoffen wahrscheinlich von Ort zu Ort verschieden, so daß selbst bei gleicher Keimzahl an verschiedenen Stellen doch ein sehr verschiedener Grad der Schwärzung auftreten kann. Anderseits kann das Fehlen von Schutzkolloiden in minimalen Räumen gerade dort die Ablagerung von tiefschwarzem Silber begünstigen (17). Ob irgendwelche argyrophile Strukturen ihre Elektivität einer sehr hohen spezifischen Keimzahl oder nur besonders günstigen Entwicklungsbedingungen durch Fehlen geeigneter Schutzkolloide verdanken, ist also ohne eine Nachprüfung vor der Entwicklung niemals mit Sicherheit zu entscheiden. Demgemäß sagt die Tiefe der Schwärzung nichts eindeutiges über die keimbildenden Fähigkeiten der betreffenden Gewebsorte. Schutzkolloide können aber auch künstlich in den Ablauf des Entwicklungsgeschehens zur Herabsetzung seiner Geschwindigkeit eingeschaltet werden. So hat Liesegang durch Zusatz von Gummiarabikum zur Entwicklerlösung die Blockmethode von Cajal auch für Schnitte verwendbar zu machen versucht. Damit wurde zum erstenmal ein Prinzip zur Abstimmung der Beweglichkeit des Silbers angewendet, wie es neuerdings von anderer Seite durch Einbringen der Schnitte in kolloide Medien, wie Zelloidingel, mit großem Erfolg zur Steigerung der Elektivität benutzt wird.

Bis in die jüngste Zeit ist Liesegang immer wieder zu Fragen der histologischen Versilberung zurückgekehrt. Unter anderem hat er versucht, durch eine „Keimmethode" künstlich in das Gewebe eingeführtes Silber histologisch nachzuweisen (39). Auch das schwierige Problem der Keimbildung, die Frage nach den Ursachen der lokalen Reduktion von Silberverbindungen, die Vieldeutigkeit des Ausdruckes „argyrophile Substanz" hat ihn immer wieder angezogen. Fehlschlüsse, die andere Autoren aus ihren experimentellen Ergebnissen zogen, werden zurückgewiesen (50, 63, 71), und immer neue Argumente dafür vorgebracht, daß das Wesen der Argyrophilie nicht in einer Adsorption des Silbersalzes durch bestimmte Gewebselemente bestehen kann, das dann später nur an diesen Orten reduziert wird. Die jüngste Arbeit auf diesem Gebiet (78) beschäftigt sich mit Modellversuchen über das Wesen des naszierenden Silbers, den mannigfaltigen Umwandlungsformen der während der Entstehung auftretenden Silberkörper und ihrer Bedeutung für die Theorie der histologischen Versilberung.

Die im engsten Zusammenhang mit der Entstehung von Silberkörpern in Gallerten stehende Entdeckung der periodischen Niederschlagsbildung war auch für die Histologie von Bedeutung. Eine ganze Reihe von Bildern, die man zum Teil lange Zeit für die Sichtbarmachung präexistenter Strukturen hielt, wurden dadurch als mikrotechnische Artefakte entlarvt (8, 33, 65, 73). Die Fromann'schen Linien und

die Retzius'schen Spiralen der Nervenfaser, die periodischen Ringbildungen bei dem histochemischen K-Nachweis mit Kobaltnatriumnitrit, bei dem Cl-Nachweis mit Silbernitrat und anderen Reaktionen gehören hierher.

Daß die Ergebnisse von Versuchen über chemische Reaktionen in Gallerten aber auch für die kritische Beurteilung von histochemischen Fällungs- und Färbungsreaktionen bedeutsam sein müssen, liegt bei der außerordentlichen Ähnlichkeit der Versuchsbedingungen im Modell und im histologischen Schnittpräparat sehr nahe. Die Eigenart der Diffusionsvorgänge und der chemischen Reaktionen in Gallerten macht aber, wie eine Reihe von Versuchen beweisen (31), die Ortsrichtigkeit des Nachweises von diffusiblen, nicht an geformte Zell- oder Gewebselemente gebundenen Stoffen, vor allem von löslichen Salzen illusorisch. So sehen wir Liesegang schon frühzeitig mit einer wohlbegründeten und nur allzu berechtigten Kritik der Überwertung mancher histochemischer Färbungs- und Fällungsreaktionen entgegentreten (8, 11, 31, 49, 65, 67). Durch den steten Hinweis auf die unüberwindlichen Schwierigkeiten, welche der Erzielung von idealen chemischen „Umwandlungspseudomorphosen" in histologischen Präparaten entgegen stehen, hat er die histochemische Methodik auf neue und aussichtsreichere Wege drängen helfen.

Ebenso bedeutungsvoll sind seine kritischen Bemerkungen zur Theorie der histologischen Färbeverfahren (49, 56, 61). In dem heute überholten Streit um eine physikalische bzw. physikochemische oder chemische Theorie der Färbung nimmt Liesegang als Kolloidchemiker, der hier mit Recht in allen Erscheinungen Grenzflächenphänomene der verschiedensten Art sehen muß, in richtiger Vorausahnung der kommenden Entwicklung eine vermittelnde Stellung ein. Diese läßt auch rein chemischen Deutungen ihr Recht zukommen. Auf dem Gebiet der Vitalfärbung bemerkenswert ist ein schon 1913 gegebener Hinweis zur Permeabilität von Farbstoffen (28). Für Farbstofflösungen von großer Dispersitätsbreite, die also nebeneinander und in einem bestimmten Verhältnis Teilchen von molekularer bis kolloider Größenordnung enthalten, wird die Annahme eines Ultrafilters von entsprechend großer Porenweite unnötig, wenn immer nur die molekulardispersen Anteile, die sich während des Vorganges fortwährend aus Kolloiden bilden, durch einfache Diffusion vordringen, um sich nach dem Permeieren der Grenzfläche wieder rückläufig durch Aggregation in Teilchen kolloider Größenordnung zurückzuverwandeln. Hier ist also die Theorie des Ultrafilters durch die Annahme von einfachen Diffusionsvorgängen ersetzt, und die heute durch genaue Meßverfahren wohlbekannte Labilität und die unbegrenzte Mannigfaltigkeit der Dispersitätsänderungen von Farbstoffen im biologischen Milieu vorausgeahnt.

Zur Theorie der histologischen Fixation hat sich Liesegang an vielen Stellen geäußert. Besonders bemerkenswert ist der frühe Hinweis auf die beim Gefrierverfahren von unfixiertem Material entstehenden Frostartefakte (21, 26), und die durch Modellversuche bewiesene Abhängigkeit der Größenordnung dieser Artefakte von dem Grad der Temperaturerniedrigung (Frostspalten mikroskopischer Größenordnung, kolloides Eis). Diese Versuche sind für die Beurteilung der erst in jüngster Zeit in der Histochemie aufgekommenen Verfahren der Tiefkühlung (Schultz-Brauns, Gersh) von größter Bedeutung. Auch die interessanten Modellversuche zur Zelloidineinbettung (52), über die Bedeutung des Brechungsindex von Einbettungsmassen (55), endlich der besonders für Gehirnschnittserien praktisch wichtige Ersatz des Kanadabalsams durch Gelatine (12, 37) sollen hier nicht vergessen werden.

Die bisher berührten Probleme finden bei Liesegang ihre Lösung durch eine konsequente Anwendung des Diffusionsprinzips und die Auswertung der bei Diffusionsvorgängen und chemischen Reaktionen in leimähnlichen Medien auftretenden Eigentümlichkeiten. Als Aufgabe einer eigentlichen „Diffusionshistologie" betrachtet er die Ermittlung der Reichweiten der Anreicherungs- und Verarmungshöfe von „Echtgelöstem" um Zell- oder Gewebselemente, wo Aufbau oder Abbau stattfindet, wo Katalysatoren oder Emzyme sich vorfinden, und damit auch die der Verteilung der elektrischen Ladungen, die damit in Zusammenhang stehen (69, 70). Die Bedeutung und das verwickelte Zusammenspiel solcher „Felder" für den normalen oder pathologisch veränderten Betriebsstoffwechsel, vor allem aber beim Wachstum und der Formbildung hat Liesegang immer erneut an originellen Gallertmodellen studiert. Schon in seinen ersten Arbeiten wird dieses Programm entworfen und in späteren ständig dafür besonders bei den Histologen geworben. Ihm liegt eine durchaus dynamische Auffassung vom Strukturellen im Organismus und vom Proptoplasma zugrunde, bei der das hierarchische Gefüge der

Strukturen und Formwerte jeder Größenordnung zu einer Ordnung von stationären Strömen wird. So bedeutet es eine grundsätzliche Abkehr von einer allzu statischen Betrachtung biologischer Feinstrukturen, wie sie für die ältere Histologie charakteristisch war und auch heute noch nicht überwunden ist. Das „Verlangen nach scharfen Bildern beherrscht sehr viele, welche in der Hauptsache morphologisch denken. Die Verwerfung des Unscharfen ist jedoch nicht recht ... Wie die Histologie nach oben hin in die Anatomie übergleitet, so tut sie es nach unten hin in die Kolloidchemie und die klassische Chemie. Noch aber werden die Grenzen als scharfe betrachtet", sagt er in einem Aufsatz von den Grenzen der Histologie und der histologischen Technik (48). Nur einige wichtigere Fragen aus diesem Gebiet seien hier herausgestellt.

Modellversuche beweisen nicht nur die Möglichkeit einer Membranbildung durch Diffusionsvorgänge und lokalisierte chemische Fällungsreaktionen in Gallerten. Auch ohne trennende und abschließende Membranen sind Membraneffekte möglich. Liesegang zeigt dies an Modellen für Alkali-Säuremosaike in Gallerten. Die scharfen Grenzen zwischen den heterogenen Feldern eines solchen Komplexes werden streng dynamisch durch ein chemisches Gleichgewicht erhalten, weil hier gleichviel Säure und Alkali zusammentreffen. So können auch in Geweben mikroskopisch nicht erkennbar mehr saure und mehr alkalische Bezirke mosaikartig nebeneinanderstehen. Angaben über die aktuelle Reaktion eines größeren Gewebebezirkes aus Bauschanalysen sind deshalb nur mit großer Vorsicht verwertbar. Ein solches Mosaik kann auch bestehen bleiben, wenn die Anwesenheit von Puffersubstanzen den Sprung an den Grenzen weniger unvermittelt gestaltet. Nach Liesegang produziert jede Zelle Säuren, vor allem Kohlensäure. Um Zellen kann dadurch ein Konzentrationsgefälle von H-Ionen in Erscheinung treten. Da Fermente für ihre optimale Wirkung einer charakteristischen H-Ionenkonzentration bedürfen, wird das entsprechende Optimum in einer bestimmten Zone um eine Zelle verwirklicht sein. Steigerung oder Abnahme des Betriebsstoffwechsels der Zelle verschiebt die Orte optimaler Bedingungen. So kann auch ein breiterer Bezirk vom Ferment „abgegrast" werden.

Liesegang, der zuerst den Gedanken eines kolloiden Aggregatzustandes der Knochengrundsubstanz aussprach (7), betrachtet auch die Kalkniederschläge in Hartgeweben, wie Knochen, Zahnbein und Schmelz, als Indikatoren für solche Mosaikbildungen. Die Säurebildung der Knochenzellen soll Kalkniederschläge in ihnen selbst verhindern, die Zellarmut der Grundsubstanz hingegen die Kalkeinlagerung begünstigen (47). Die Wirkungsweite der aus den Zellen herausdiffundierenden Säure geht demnach vermutlich weit über die morphologischen Zellgrenzen hinaus. Damit wird die erst nachträgliche Verkalkung des Osteoids oder des Prädentins, der kalkfreie Saum zwischen Schmelz und Ameloblasten und ähnliches gedeutet, aber auch die Frage erhoben, ob sich die Osteoklasten nicht lediglich durch eine stärkere Säureproduktion und entsprechend weitere Diffusionshöfe von den Osteoblasten unterscheiden. Auf Grund solcher Vorstellungen lehnt Liesegang auch die sogenannten Kalkfängertheorien der Kalkimprägnation ab. Eng zusammen mit dieser Auffassung hängt seine Theorie vom azidotischen Lösungsmilieu bei der Kohlensäureauflösung des Kalkes (46), die vornehmlich für das Krankheitsbild der osteomalazischen Erweichung entwickelt wurde (34), sowie die Betrachtungen zur Säuretheorie der Karies, der Mineralisation und Remineralisation des Zahnes und verwandte Probleme (42, 47, 51, 53, 56, 74).

Für die Feinbaulehre besonders wichtig sind die „diffusionshistologischen" Modellstudien von Liesegang zu Fragen vom Wachstum und der Formbildung. Da werden zum Beispiel in einem einfachen Modellversuch, bei welchem Silbernitrat in eine kochsalzhaltige Gelatineschicht eindiffundiert, die Mechanismen des Ablaufs eines bestimmt gerichteten Wachstums mit verschiedenen Phasen von Apposition und Intussuszeption verständlich gemacht (22). Wie solche Diffusionshöfe für die Formbildung von Bedeutung werden, wird durch verwickeltere Versuchsanordnungen ähnlicher Art gezeigt. Zwei gleichartige chemische Reaktionen, die in einem bestimmten Abstand nebeneinander in einem gallertigen Medium ablaufen, können sich so beeinflussen, daß dadurch eine scheinbare chemische Anziehung zustande kommt. Bei Anordnung vieler solcher Höfe in geeigneten Abständen entsteht durch das Zusammenwirken dieser scheinbaren Anziehung mit dem Abrundungsbestreben und der Lückenbildung durch Entgegenwandern, durch Kontaktwirkung an den Flanken und gegenseitige Deformation ein verblüffendes an Epithelstrukturen erinnerndes Bild (23, 66). Solche Gebilde lassen sich durch Niederschlagsbildung in Gallerten genauer nachahmen als mit künstlichen Schäumen.

Liesegang will mit diesen Bemühungen

„eine Brücke schlagen zwischen dem Reich des Lebendigen und dem Reich des Nichtlebenden". Und zweifellos können seine Modellkonstruktionen, die mit wenigen bekannten und leicht beherrschbaren Faktoren arbeiten, das Verständnis für manche Vorgänge in lebenden Substraten, soweit sie eben an analoge Bedingungen gebunden sind, erheblich fördern. „Nachahmung von Lebensvorgängen" nennt Liesegang solche Arbeiten. Das darf nicht falsch verstanden werden. Denn auch hier handelt es sich nur um Erklärungsversuche für bestimmte aus dem Zusammenhang des wirklichen Lebensablaufes herausgerissene Teilvorgänge. Mehr kann ein derartiges Vorgehen bei der übermaschinellen, d. h. nicht mechanischen Natur des biologischen Geschehens — und das klingt auch bei Liesegang leise zwischen den Zeilen durch — wohl kaum leisten. Um so bedeutungsvoller sind aber bei solcher Einsicht und Beschränkung seine Ergebnisse für die künftige Analyse von Gestaltungsmechanismen, besonders solchen entwicklungsphysiologischer Natur.

In diesen Zusammenhang gehört auch der von Liesegang im Anschluß an die Ergebnisse von Gallertversuchen geprägte, wichtige Begriff der „Formkatalysatoren" (24, 76). Hier wird im Modell gezeigt, wie minimale Mengen eines Stoffes, z. B. von Silberchromat, infolge der Diffusionsverhältnisse in solchen Medien gewaltigen Mengen eines anderen Stoffes, wie Chlorsilber, in statu nascendi eine verwickelte und eigenartige Gestalt aufzuprägen vermögen. Dies wird für die Lösung entwicklungsmechanischer Fragen ausgewertet.

Endlich sei noch auf die überaus vielseitigen und ästhetisch besonders reizvollen Versuche zur Nachahmung der Formbildungsvorgänge beim Nervenwachstum (32) hingewiesen. Sie gehen aus von der Erzeugung von Silikatgewächsen, wie sie sich beim Einbringen von Metallsalzkristallen in Wasserglas bilden, und bringen makroskopische Gestaltungen zustande, die eine überraschende Ähnlichkeit mit den verschiedenartigen Formen regenerierender Nervenfasern, Wachstumskeulen, intermediären Anschwellungen, Windungen und Spiralen von Nervenfasern, Aufteilung und Verzweigung von Stämmen in Nebenäste verschiedenartigster Formung, ja mit den Golgi-Bildern bestimmter Nervenzellen vom Typus der Purkinje- oder Pyramidenzelle aufweisen. Aus diesen Ergebnissen wird die Auffassung abgeleitet, daß bei der Formbildung des peripheren und zentralen Nervensystems in viel weitgehenderem Maße, als man bisher annahm, mechanische Verhältnisse eine Rolle spielen.

Endlich muß hier noch der zahlreichen Hinweise von Liesegang auf Probleme der submikroskopischen Morphologie des Protoplasmas gedacht werden. Immer wieder hat er auf die Bedeutung einer Emulsionsstruktur des Plasmas, auf die Emulsionsarten und den Mechanismus des Emulsionsumschlages, auf die Bedeutung von Lipoiden für den Aufbau und den Zerfall solcher Emulsionen, auf den Zusammenhang zwischen Viskosität und Gestaltänderung der Plasmateilchen, die Architektur und den molekularen Aufbau der Grenzflächen, auf ihre Bedeutung als „Fassaden" und viele andere einschlägige Fragen aufmerksam gemacht. (16, 20, 27, 48, 69), und das schon auf einer Entwicklungsstufe der zytologischen und histologischen Forschung, in der die Betrachtung der Dinge von solchen Gesichtspunkten aus durchaus noch nicht zeitgemäß und nur die Sache von Außenseitern war.

Der üblichen, „fachmäßigen" Betrachtungsweise ist Liesegang mitunter ein mehr oder weniger großes Stück voraus. Häufiger noch eilt er abseits von der großen Straße auf Seitenpfaden zu neuen und überraschenden Ausblicken. Darin liegt wohl überhaupt sein wesentliches Verdienst für die Feinbauforschung. Durch die Vielseitigkeit und den Beziehungsreichtum seiner wissenschaftlichen Ideen ist er, der in seiner biologischen Grundhaltung Strukturen und Abläufe immer als Einheit zu sehen gewohnt ist, und das Chemische und das Morphologische verbinden möchte, einer der großen Anreger der kolloidchemischen und submikroskopischen Betrachtung der lebenden Masse und kolloidchemisch gefärbter Arbeitshypothesen zur Untersuchung und Deutung mikroskopischer Feinstrukturen geworden. Deshalb kann auch ein beträchtlicher Teil seines Gedankengutes, das vielfach kaum über den Anfang hinaus ausgewertet ist, nicht allzu schnell veralten.

Nur wer das Glück hat, Liesegang persönlich näher zu kennen, wird die Eigenart und den Reichtum seiner wissenschaftlichen Persönlichkeit ganz erfassen. Man muß ihm einmal eine Stunde gelauscht haben in seiner stillen Klause in Frankfurt, wenn er zwischen seinen Schriften und Büchern, Achaten und Kristallen, Gelatineplatten und Röhrchen eines seiner wissenschaftlichen Feuerwerke mit Lichtern in allen Farben abbrennt, und die unendliche Vielseitigkeit seiner Interessen und seiner Arbeit lebendig wird. Einer so „polyvalenten" Persönlichkeit gerecht zu

werden, ist schwer, wenn nicht unmöglich. Es soll deshalb hier erst gar nicht versucht werden. Was aber Liesegang die Herzen zutreibt, das ist eine echte Bescheidenheit und eine große Güte, die gemischt mit viel Schalkhaftigkeit einen guten Teil seines Wesens ausmachen. So hat Liesegang im Lauf der Jahre zahlreiche Freunde gewonnen. An seinem siebzigsten Geburtstag gedenken sie seiner auf das herzlichste und wünschen ihm von einem gütigen Geschick noch viele Jahre bester Gesundheit und froher, beglückender Schaffenskraft.

Einschlägige Arbeiten von R. E. Liesegang.

1. 1896. Über einige Eigenschaften von Gallerten. Naturwiss. Wschr. **11**, 353.
2. 1898. Chemische Reaktionen in Gallerten (Düsseldorf).
3. 1900. Die Geburt des Silbers. Camera obscura **1**, 841.
4. 1906. Geschichtete Strukturen. Z. anorg. u. allg. Chem. **48**, 364.
5. 1907. Über die Schichtungen bei Diffusionen (Leipzig).
6. 1907. Über die bei Diffusionen auftretenden Schichtungen. Z. physik. Chem. **59**, 444.
7. 1909. Beiträge zu einer Kolloidchemie des Lebens (Dresden und Leipzig).
8. 1909. Zur Kritik der histologischen Färbemethoden. Kolloid-Z. **4**, 20.
9. 1910. Die Veraschung von Mikrotomschnitten. Biochem. Z. **28**, 413.
10. 1910. Gelatine-Dendriten. Kolloid-Z. **7**, 305.
11. 1910. Über den Phosphornachweis mit Molybdänreagenz. Chemiker-Ztg. **34**, 1158.
12. 1910. Ein Konservierungsverfahren für Gehirnschnitte. Z. wiss. Mikroskopie **27**, 369.
13. 1910. Zur Kenntnis der kolloiden Eigenschaften des Gehirns. Z. allg. Physiol. **11**, 347.
14. 1910. Untersuchungen über die Golgi-Färbung. J. Psychol. u. Neur. **17**, 1.
15. 1910. Prinzip des minimalen Vorsprunges. Zbl. Physiol. **24**, 514.
16. 1910. Körniger Membranzerfall und seine Folgen für deren Substanzdurchlässigkeit. Z. Biol. **55**, 53.
17. 1911. Das Verhalten minimaler Räume bei einigen Färbungen. Z. wiss. Mikroskopie **28**, 257.
18. 1911. Das Verhalten der Kanten und Ecken bei Diffusionsversuchen. Kolloid-Z. **9**, 296.
19. 1911. Die Kolloidchemie der histologischen Silberfärbung. Kolloid-Beih. **3**, 1.
20. 1911. Die Stützen der Bütschli'schen Gel-Theorie. Biol. Zbl. **31**, 445.
21. 1911. Die Moellgaard'sche vitale Fixation. Anat. Anzeiger **39**, 487.
22. 1911. Nachahmung von Lebensvorgängen I. Stoffverkehr, bestimmt gerichtetes Wachstum. Arch. Entw.mechan. **32**, 636.
23. 1911. Nachahmung von Lebensvorgängen II. Zur Entwicklungsmechanik des Epithels. Arch. Entw.mechan. **32**, 651.
24. 1912. Nachahmung von Lebensvorgängen III. Formkatalysatoren. Arch. Entw.mechan. **33**, 328.
25. 1912. Diffusionsphänomene. Kolloid-Z. **10**, 219.
26. 1912. Deformationen von Gallerten durch Gefrieren. Kolloid-Z. **10**, 224.
27. 1912. Protoplasmastrukturen und deren Dynamik. Arch. Entw.mechan. **34**, 452.
28. 1913. Prinzipielle Bemerkungen über das Eindringen kolloider Farbstoffe in Pflanzenzellen. Biochem. Z. **58**, 213.
29. 1914. Über einige Schrumpfungsvorgänge. Kolloid-Z. **15**, 18.
30. 1914. Eine neue Art gestaltender Wirkung von chemischen Ausscheidungen. Arch. Entw.-mechan. **39**, 362.
31. 1914. Exogene Fällungen bei der histologischen Färbung. Z. wiss. Mikroskopie **31**, 466.
32. 1914. Nachahmung der Vorgänge des Nervenwachstums. Anat. Anz. **47**, 225, mit L. Edinger.
33. 1914. Silberchromatringe und Spiralen. Z. physik. Chem. **88**, 1.
34. 1915. Über die puerperale Osteomalazie. Zbl. Gynäk. **39**, Nr. 15.
35. 1915. Keimwirkungen in Gelen. Kolloid-Z. **16**, 76.
36. 1916. Einflüsse von Neutralstoffen auf die Umsetzungsgeschwindigkeit in Gelen. Kolloid-Z. **18**, 16.
37. 1918. Ersatz des Kanadabalsams bei histologischen Präparaten. Münch. med. Wschr. **65**, 1327.
38. 1920. Spezielle Methoden der Diffusion in Gallerten. Abderhaldens Hdb.biol.Arbeitsmethod. Abt. III, Teil B, S. 33—130 (Berlin und Wien).
39. 1921. Versuche mit einer „Keimmethode" zum Nachweis von Silber in Gewebeschnitten. Z. wiss. Mikroskopie **38**, 334, mit W. Rieder.
40. 1921. Rhythmenbildung in der Natur. 51. Bericht des Senckenberg. Naturforschg. Ges. **1921**, Heft 2.
41. 1922. Beiträge zu einer Kolloidchemie des Lebens. 2. umgearbeit. Aufl. (Dresden und Leipzig).
42. 1922. Über Kalkablagerungen in der Haut. Arch. f. Dermat. **139**, 73.

42a. 1922. Kolloidchemie. Wiss. Forschgsber. Naturwiss. Reihe **6** (Dresden und Leipzig).

43. 1923. Nachweis geringer Eisen- und Kupfermengen in Leinen, Papier oder tierischen Geweben. Z. wiss. Mikroskopie **40**, 14.
44. 1923. Beiträge zu einer Kolloidchemie des Lebens. 3. umgearbeit. Aufl. (Dresden und Leipzig).
45. 1924. Chemische Reaktionen in Gallerten. 2. umgearbeit. Aufl. (Dresden und Leipzig).
46. 1924. Über die Kalkbindung im tierischen Gewebe I. Biochem. Z. **145**, 96, II, ebenda **149**, 605.
47. 1924. Die Transparenz des Zahnbeines. Z.Stomat. **22**, 649.
48. 1924. Von den Grenzen der Histologie und der histologischen Technik. Z. wiss. Mikroskopie **41**, 25.
49. 1924. Die Auswertung gefärbter Präparate. Dermat. Wschr. **78**, 340.
50. 1924. Die Vorgänge bei der Bindegewebeversilberung nach Bielschowsky. Z. ges. exper. Med. **39**, 558.
51. 1924. Zur Kalkchemie des Zahnes. Dtsch. Zahnärztl. Wschr. **27**, Nr. 10.

52. 1925. Zur Theorie der Einbettung in Zelloidin. Z. wiss. Mikroskopie **42**, 442.
53. 1925. Zur Biochemie des Kalkes. Dtsch. Zahnärztl. Wschr. **28**, Nr. 9.
54. 1926. Zur Ultraviolettanalyse. Z. wiss. Mikroskopie **43**, 517.
55. 1926. Verwendung von Latex-Kautschuk in der Photographie. Photogr. Ind. **24**, 503.
56. 1926. Modell der histologischen Zahnfärbungen. Zahnärztl. Rdsch. **35**, 829.
57. 1926. Kolloidchemie. 2. völlig umgearbeit. und stark vermehrte Aufl., Wiss. Forschgsber. Naturwiss. Reihe **6** (Dresden und Leipzig).
58. 1926. Autobiographisches von Raphael Eduard Liesegang. Kolloid-Z. **49**, 226.
59. 1928. Gewebekulturen. Ein Beitrag zum Karzinomproblem. Pharmaz. Zentralhalle **69**, Nr. 37.
60. 1928. Biologische Kolloidchemie. Wiss. Forschungsber. Naturwiss. Reihe, **19** (Dresden und Leipzig).
61. 1928. Beiträge zu P. G. Unna's Werk: Histochemie der Haut. Dermat. Wschr. **86**, 355.
62. 1928. Zur Untersuchung von Metallspuren in Papier. Z. wiss. Mikroskopie **45**, 179.
63. 1928. Histologische Versilberungen. Z. wiss. Mikroskopie **45**, 273.
64. 1928. Mikroskopische Verfolgung des photographischen Entwicklungsvorganges. Z. wiss. Mikroskopie **45**, 472.
65. 1929. Über den angeblich lokalisierten Kalinachweis im Pflanzengewebe. Z. wiss. Mikroskopie **46**, 126.
66. 1930. Ein Modell der Epithelstruktur. Dermat. Wschr. **91**, 967.
67. 1931. Artefakte beim lokalisierten Nachweis löslicher Salze im Gewebe. Protoplasma **12**, 402.
68. 1934. Zu Ernst Küster's Gestaltproblemen. Z. wiss. Mikroskopie **51**, 12.
69. 1935. Medizinische Kolloidlehre, herausgegeben von L. Lichtwitz, R. E. Liesegang und K. Spiro (Dresden und Leipzig).
70. 1935. Diffusionshistologie. Z. wiss. Mikrosk. **52**, 206, mit H. Lampert.
71. 1935. Silberimprägnation an Erythrozyten. Z. wiss. Mikroskopie **52**, 307.
72. 1936. Die Chromosomenlehre von T. Caspersson. Z. wiss. Mikroskopie **53**, 396.
73. 1936. Zweitakt bei gebänderten Fällungen in Gallerten und ihre Bedeutung für die histologischen Färbungen. Z. wiss. Mikroskopie **53**, 437.
74. 1936. Mineralisation und Remineralisation des Zahnes. Dtsch. Zahnheilk. **3**, 803.
75. 1936. Kolloidfibel für Mediziner (Dresden und Leipzig).
76. 1937. Ein Formkatalysator. Kolloid-Z. **81**, 1.
77. 1937. Mineralogisches über die Staublunge. Sprechsaal für Keramik **70**, 223.
78. 1938. Zur Theorie der histologischen Versilberung. Z. wiss. Mikroskopie **55**, 415.

Aus dem Botanischen Institut der Universität Gießen.

Liesegang'sche Zonenbildungen als Modell für organismische Rhythmen.

Von E. Küster (Gießen). (Eingegangen im Juni 1939)

Sehr viele Lebensvorgänge, die wir an den Organismen wahrnehmen, spielen sich rhythmisch ab, d. h. nicht mit gleichbleibender Geschwindigkeit oder nicht mit qualitativ gleichbleibenden Leistungen irgendwelcher Art, sondern derart, daß „Takte" entstehen, indem Teilvorgänge gleicher Art sich regelmäßig wiederholen. Auch Wachstums- und Gestaltungsvorgänge können solchen rhythmischen Verlauf nehmen: wechseln die Qualitäten ihre Produkte, indem Teilphänomene und Einzelformen wechseln und sich taktmäßig wiederholen, so entsteht eine rhythmische oder periodische Struktur.

Kausal leicht zu verstehen sind diejenigen an Organismen sich abspielenden Rhythmen, die die Reaktion der Organismen auf rhythmisch wechselnde Außenweltsbedingungen darstellen; Rhythmen, welche auch bei gleichbleibenden Außenweltsbedingungen in Erscheinung treten oder wenigstens bei Außenweltsbedingungen, deren Wechsel nicht dem am Organismus beobachteten Rhythmus entspricht, nennen wir autonom (oder endogen).

Die autonomen Rhythmen und die autonom entstandenen rhythmischen Strukturen der Pflanzen sind in der entwicklungsmechanisch orientierten Literatur oft diskutiert worden. Liesegang's Verdienst um ihre Deutung und kausale Erforschung begründet sich auf die Versuche, mit welchen er ein seine rhythmischen Strukturen autonom annehmendes Objekt erforscht und den Biologen vorgestellt hat. An den Niederschlagszonen, die sich an Liesegang's Silberchromatplatten entwickeln, wie an den Bildern rhythmischer Kristallisation, die Liesegang besonders wirkungsvoll mit Trinatriumphosphat erzeugt hat, sieht man rhythmische Strukturen ohne Zutun der Außenweltsbedingungen und eines an diesen sich vollziehenden Wechsels entstehen. Sie geben den Biologen ein ausgezeichnetes anorganismisches Modell zum Verständnis der an Lebewesen wahrgenommenen autonom rhythmischen Strukturen. Die rhythmischen Kristallisationen des Phosphats lehren uns zugleich, daß eine gleichmäßig verteilte Substanz zu rhythmischer Verteilung gebracht werden kann, ohne daß die

Außenwelt die Lokalisation der Stoffanhäufungen und die Lage der mit diesen wechselnden Verarmungszonen determiniert.

In der organismischen Natur sind Strukturen, die sich morphologisch mit den Silberchromat- und Natriumphosphatbänderungen vergleichen lassen, weit verbreitet; auch Protoplasma und Zellmembranen der Pflanzen können zu Substraten solcher Zonenbildungen werden, wie sie Liesegang namentlich an anorganismischen Gelen studiert hat. Wie an den Kristallisationsplatten Liesegang's die ursprünglich homogene Fläche beim Übergang der verwendeten Substanz aus der gelösten in die feste Phase in sich eine Mannigfaltigkeit entwickelt und einen Wechsel von stoffreichen und stoffarmen Zonen zustande kommen läßt, so kann offenbar auch in einer Protoplasmaschicht irgend ein Stoff autonom zu rhythmischer Verteilung kommen, so daß ohne Zutun und Mitwirken eines Wechsels der Außenweltsbedingungen in dem organismischen Substrate Mannigfaltigkeiten zustande kommen, die entweder für uns sichtbar sind oder für unsere Auge unerkennbar bleiben, ihrerseits aber dem lebendigen Protoplasma Anlaß zur Ausbildung irgendwelcher sichtbaren vorübergehenden oder dauerhaften Zonenstrukturen Anlaß geben.

Die Bekanntschaft mit den von Liesegang erforschten Zonenbildungen hat Zytologen und Histologen Anregung dazu gegeben, auch diejenigen an Organismen wahrnehmbaren rhythmischen Strukturen auf Autonomie ihrer Entstehung hin zu prüfen, für die nach früherer Autoren Meinung nur aitiogene, d. h. vom Rhythmus der Außenweltsbedingungen abhängige Entstehungsweise in Betracht kam.

R. E. Liesegang als Photochemiker.

Von Karl Schaum (Gießen). (Eingegangen am 21. September 1939)

Im Frühjahr 1918 faßte die Philosophische Fakultät der Universität Gießen den Entschluß, bei der bevorstehenden Feier von A. W. v. Hofmann's 100. Geburtstag drei Ehrenpromotionen vorzunehmen und beauftragte K. Elbs und mich, je einen Vertreter der Forschung, der Praxis und des Buchhandels vorzuschlagen. Wir einigten uns sofort auf R. E. Liesegang-Frankfurt a. M., M. Epting-Höchst a. M. und A. Meiner-Leipzig. Elbs hatte während seiner Dozententätigkeit in Freiburg i. Br. Liesegang, der dort 4 Jahre als Student weilte, in seiner Eigenart kennen und wegen seiner originellen Anschauungsweise, seines ungewöhnlichen Ideenreichtums und seiner ausgezeichneten Beobachtungsgabe schätzen gelernt. Ich selbst traf mit Liesegang zum erstenmal 1899 gelegentlich der Naturforscher-Versammlung in München zusammen; seine bisherigen Veröffentlichungen („Photographische Chemie", „Photographische Physik", „Photochemische Studien" u. a.) hatten mein lebhaftes Interesse geweckt, wie überhaupt das aller Mitglieder der zwar kleinen, aber rührigen Gruppe, die sich mühte, die physikalisch-chemischen Errungenschaften der letzten anderthalb Dezennien des 19. Jahrhunderts auf die überaus zahlreichen Probleme des photographischen Gesamtgebietes anzuwenden, die sich bei der praktischen Arbeit ergaben und uns aus dem Eder'schen Standardwerk entgegensprangen. Diese Gruppe hatte der wissenschaftlichen Photographie eine Sammelstätte für Veröffentlichungen wie auch eine weitere für Vorträge und Diskussionen geschaffen, die — von vielen in ihrer Bedeutung verkannt — sich doch nach einigen Metamorphosen durchgesetzt haben und hoffentlich auch die noch beiseite stehenden Kreise zum Wohl der deutschen Forschung gewinnen werden. Zu den Forschern, die sich um diese Werbe- und Sammelarbeit verdient gemacht haben, gehörte von Anfang an auch Liesegang. Der erste Satz, den ich damals von ihm hörte, benannte die Keim-Säle in München, in denen wir zusammenkamen, um in „Silberkeim"-Säle. Dieses zum Scherz herangezogene Wort kennzeichnete den Fragenkomplex, der damals bei uns jungen Photochemikern im Vordergrund des Interesses stand: die Entstehung des Silberkeimes in der photographischen Schicht, seine Eigenschaften, Wirkungen und Umwandlungen.

Für diese Probleme hatte sich Liesegang schon als Schüler so lebhaft interessiert, daß der silberne Schutzdeckel der Konfirmationsuhr zu Versuchen herhalten mußte. In reiferen Jahren befaßte Liesegang sich dann systematisch mit Studien an den verschiedenen für Aufnahme und Reproduktion wichtigen Schichten, teils zu Hause an Hand der vom Vater verfaßten, ausführlichen Handbücher, teils in der Lehranstalt auf Schloß Grönebach im Allgäu. Um Liesegang's Einstellung zu den photographisch-chemischen Fragen richtig übersehen zu können, muß man

beachten, daß sich seit dem Erwachen des Interesses in weiteren Kreisen — wir verdanken es den grundlegenden Untersuchungen, die in den Forschungsstätten der Wiener und der Charlottenburger Schule sowie in einigen anderen wissenschaftlichen bzw. technischen Laboratorien ausgeführt und deren Ergebnisse außer durch Eder's schon erwähntes Werk durch dessen ausgezeichnetes Jahrbuch leicht zugänglich wurden — zwei durch Beobachtungsweise und Arbeitsrichtung unterschiedene Arten von photographischen Chemikern zu erkennen waren, die man vielleicht kurz als Stöchiometer und Kolloidiker charakterisieren kann. Die einen, vorwiegend Vertreter der exakten Forschung, suchten die Fragen an Hand physikalisch und chemisch genau definierter Systeme zu beantworten, etwa durch statische, dynamische, elektrochemische und andere Messungen an den Systemen AgCl, AgCl + Fe^{++}, AgCl/KCl, AgCl/Cl_2 usw. Die anderen, meist Vertreter der Technik, beobachteten die in der Praxis vorliegenden, weniger definierten Systeme wie AgBr-Gelatine, AgBr-Gelatine/Entwicklerlösung usw. Beide Parteien haben oft die Klingen gekreuzt, aber nicht immer mit voller Unbefangenheit einander gegenüber gestanden; die Stöchiometer haben in einer Zeit, in der die Kolloidlehre sich noch im Anfangsstadium befand und Gelatine, die man wenig freundlich als „Dreck" bezeichnete, als indiskutabler Systempartner erschien, nicht vermuten können, daß nicht nur „Dreck", sondern auch „Dreck im Dreck" (vgl. die S-Verbindungen im Kollagen bzw. Glutin) einen ungemein wichtigen Effekt erzielen kann, dessen Aufklärung mindestens ebenso wichtig ist, wie die grundlegenden stöchiometrischen Messungen an einem wohldefinierten System; und die Kolloidiker konnten damals, als man Photokinetik und -statik durch eine einfache Erweiterung der dynamischen Grundgleichungen erfassen zu können glaubte, nicht erwarten, daß sich aus Präzisionsmessungen an einfachen Gebilden Elementarprozesse könnten erschließen lassen, die uns das Fundament für die gesamte Photochemie einschließlich der Vorgänge an den komplizierten photographischen Systemen zu liefern imstande wären. Die oft mit viel Temperament ausgefochtenen Fehden haben sich indessen gemäß der alten Weisheit, daß Zweifel und Widerspruch die wahren Förderer aller Erkenntnis sind, recht nutzbringend erwiesen.

Unter den Kolloidikern zeichnete sich Liesegang von Anfang an durch die große Breite des Fundamentes aus, auf dem er seine experimentellen und theoretischen Studien aufbaute; nicht das Spezialsystem Silberhalid/Gelatine bildete den Ausgangspunkt, sondern die generelle Frage nach dem Ablauf chemischer Vorgänge in Gallerten, die in zahlreichen Abhandlungen und in mehreren Monographien (1898, 1907, 1924) behandelt wurden und die Niederschlagsbildung bei Diffusionsvorgängen, die Abhängigkeit des Dispersitätsgrades von der Beschaffenheit des gallertigen Dispergens, die Verdrängungsvorgänge beim Eintrocknen von Gallerten und ähnliches betrafen. Die Übertragung der allgemeinen Gesichtspunkte auf das Sonderproblem der photographischen Emulsionsbereitung führte z. B. zu wichtigen Schlüssen über den besten Modus für Zufließenlassen und Rühren, der das lokale Auftreten von Silber(ion)-Körper neben Brom(ion)-Körper verhindert u. a.; über den Einfluß von Konzentration, Temperatur usw. auf die Korngröße und über deren nachträgliche Änderung, speziell über Flockungs-Reifung (vgl. die Flockung des Tons) und über „Ostwald"-Reifung (Liesegang's Bezeichnung für Kornvergrößerung infolge Löslichkeitsdifferenzen zwischen großen und kleineren Partikeln [isotherme Sammelkristallisation]) und ihre Förderung durch Temperaturerhöhung und Silberhalid-lösende Agenzien. Zur Demonstration des letztgenannten Vorganges gab Liesegang, der sich mit den Löslichkeiten der Silberhalide in Alkalihalid-Lösungen beschäftigt hatte, folgenden einfachen Versuch an: Auf eine feinkörnige AgCl-Emulsionsschicht gibt man einen Tropfen konz. NaCl-Lösung; die Begünstigung der „Ostwald"-Reifung ist dann aus der allmählichen Zunahme der Opazität an der betreffenden Stelle leicht zu erkennen. — Hier sind ferner zu erwähnen Liesegang's Studien über die Diffusibilität der einzelnen Bestandteile einer Entwicklerlösung in dem Bindemittel und über die Adsorption gewisser Stoffe in den oberen Schichten; diese wichtigen, z. T. in Gemeinschaft mit Lüppo-Cramer durchgeführten, Untersuchungen brachten die Aufklärung über Schicht-Oberflächen- und -Tiefenentwicklung und wertvolle Hinweise auf die Körnigkeit des bei den verschiedenen Hervorrufungsverfahren entstehenden Silbers.

Schon bei seinen ersten Experimentalstudien hatte Liesegang sich davon überzeugt, daß Korngröße und makroskopische Farbe des in kolloidfreier Lösung durch Reduktion von $AgNO_3$ abgeschiedenen Silbers in hohem Maße z. B. von der OH'-Ionenkonzentration abhängt; später erkannte er, daß Korngröße und ultramikroskopische Farbe, die für die Färbung der von dispergiertem Ag erfüllten Schicht maßgebend ist,

indem jene meist im auffallenden und im durchfallenden Licht verschieden (evtl. annähernd komplementär) erscheint, in bestimmter Weise von den Entwicklungsbedingungen abhängt. Durch derartige Versuche wurde die von Carey Lea erschlossene Polychromie des Silbers in nahe Beziehung gebracht zu dem aus Silberhaliden reduzierten Ag-Formen und somit zu der „farbigen" Entwicklung sowie zu den verschiedenen Arten von „Farbschleiern". Im Zusammenhang mit diesen die Dispersität des Silbers betreffenden Studien stehen auch Liesegang's Untersuchungen über die optischen Eigenschaften entwickelter Lippmann-Emulsionen.

Für den Entwicklungsvorgang schuf Liesegang einen Modellversuch: Eine NaCl-Perle wird durch längeres Liegenlassen in einer $AgNO_3$-Lösung in eine AgCl-Perle übergeführt, und diese nach gründlichem Auswaschen in eine Gelatinegallerte eingebettet, die mit Entwicklerlösung überschichtet wird. An diesem Modell lassen sich das Eintreten und Fortschreiten des Reduktionsvorganges, die Veränderung des Entwicklers, die Gerbung der Gelatine durch die Oxydationsprodukte in der Umgebung der Perle u. a. verfolgen sowie Betrachtungen anstellen über Korn-Oberflächen- und -Tiefenentwicklung; erstere spielt sich bei der gewöhnlichen Hervorrufung im Anfangsstadium ab, da dann die peripheren Belichtungskeime wirksam sind; späterhin schreitet die Reduktion im Innern des Kornes vor; die dort entstandenen Belichtungskeime spielen dabei keine besondere Rolle; wohl aber können sie durch frühzeitige „Keimbloßlegung" nach Lüppo-Cramer wirksam gemacht werden. An Hand dieses Modells kann man sich auch die durch AgBr-lösende Agenzien im Entwickler bedingte, von Liesegang erklärte Umkehrungserscheinung klarmachen: Fügt man der Entwicklerlösung $AgNO_3$ hinzu, so kann das in der Gallerte (und analog in der freien AgHal-Gelatine der Platte) zur Abscheidung kommende hochdisperse Ag zu einer starken „Deckung" führen, ehe an der AgCl-Perle (und analog an den AgHal-Körnern der Platte) eine optisch erhebliche Reduktion eingetreten ist.

Was den Mechanismus des Entwicklungsvorganges anbetrifft, so verglich Liesegang die gewöhnliche „chemische" Entwicklung mit der sog. „physikalischen" mit $AgNO_3$-haltiger, reduzierender Lösung erzielbaren und schloß sich der (jetzt modifizierten) Ostwald-Abegg'schen Auffassung an, daß eine Ag-Abscheidung zunächst die Entstehung einer übersättigten Ag-Lösung erfordert, und daß dann innerhalb dieser die Belichtungskeime wirksam werden, wie er überhaupt die Bedeutung von Übersättigungszuständen in der photographischen Chemie eingehend erörterte. Bei makroskopischen Versuchen mit dem erwähnten Modell und bei mikroskopischen Beobachtungen an photographischen Schichten überzeugte sich Liesegang, daß die Reduktion eines AgHal-Kornes im Entwickler oft gleichzeitig an mehreren Stellen einsetzt, und daß somit bei frühzeitigem, vor dem Zusammenwachsen der Reduktionskeime vorgenommenem Fixieren ein Ag von höherem Dispersitätsgrad entstehen muß, als ihn das AgHal der Emulsion besaß. Liesegang's Anschauungen über den Entwicklungsmechanismus führten u. a. zur Methode des Durchentwickelns ankopierter Papierbilder und zur Ausarbeitung der „physikalischen" Hervorrufung auch bei unfixierter Schicht.

Über die Lichtempfindlichkeit der Silberhalide stellte Liesegang wertvolle Versuche und Erwägungen an; er gelangte schon im Jahre 1895 zu der Vorstellung, daß der eigentlich lichtempfindliche Partner das Halogen sei; er erkannte, daß man ein größeres Korn nicht unbedingt als lichtempfindlicher ansehen, sondern beachten muß, daß es mehr Ag zu liefern vermag als ein kleineres. Die spezifischen Eigenschaften von AgCl, AgBr und AgJ sowie die der Mischkörper, besonders die Wirkung von AgCl und AgJ in AgBr wurden von Liesegang eingehend experimentell und theoretisch studiert, wobei sich wertvolle Hinweise für die weitere Behandlung der noch nicht völlig geklärten Probleme ergaben. Hinsichtlich der Frage nach der Natur des latenten Bildes, die jahrzehntelang von den interessierten Forschern — oft mit mehr Leidenschaft als Erfolg — diskutiert wurde, zeigte Liesegang, daß sich ein Ausgleich zwischen der Subhalid- und der Silberkeimtheorie schaffen ließ. In der erstgenannten Hypothese spielten die seit langem bekannten Photohalide eine große Rolle; mit ihnen hat sich Liesegang, wie wohl fast alle Photochemiker, beschäftigt, besonders mit ihrem Farbenanpassungsvermögen und dessen Mängeln im mittleren Spektrum. Es sei hier eine allgemeine Bemerkung über die Bewertung photographischer Studien eingeflochten: Die Nachprüfung fremder Versuche auf einem so schwierigen Gebiet ist ebenso wichtig, wie die Bearbeitung noch unbekannter Felder; und gerade in der Photographie gilt — mehr denn in den anderen physikalisch-chemischen Gebieten — der Satz: si duo faciunt idem, non est idem; und daran ist in erster Linie die oft bestehende Undefiniertheit der zur Untersuchung stehenden

Systeme schuld: AgHal kann sich in seinen einzelnen Präparaten durch Korngröße und Ionenadsorption, durch geringfügige isomorphe Beimischungen, durch Einbau von Fremdpartikelchen, die Gitterstörungen bedingen, u. a. unterscheiden; Gelatineproben verschiedener Herkunft und Vorgeschichte können ganz beträchtliche Differenzen in ihrer Eignung zur Herstellung von Schichten für bestimmte Zwecke aufweisen; man denke z. B. an die Unmöglichkeit, bestimmte Umkehrungserscheinungen auf gewissen Handelsmarken hervorzurufen. Wenn also hier und an anderen Stellen die Wichtigkeit von wiederholenden Versuchen betont wird, so ist ihr Wert nicht nur in der Nachprüfung begründet, sondern auch in der Möglichkeit ganz neuer, durch geringfügig erscheinende Unterschiede in der Beschaffenheit der Systempartner bedingter Einblicke in das Problem.

Von Liesegang's weiteren Studien zum Negativprozeß seien erwähnt die Versuche über Schichtablösung und Blasenbildung, die z. T. als osmotische Vorgänge erkannt wurden; über die Vorteile des Fixierens mittels Thiosinamins bei fehlender Möglichkeit gründlichster Wässerung; über Schichttrübung durch feinste Luftbläschen, ihre Entstehung und Behebung; über künstliche Loslösung der Schicht vom Glas durch CO_2-Entwicklung zwischen beiden. Auch die Negativverbesserung, z. B. die Verstärkungsmethoden mittels $HgCl_2$ und CuBr, hat Liesegang studiert und gefördert.

Äußerst zahlreich und wertvoll sind Liesegang's Untersuchungen über den Positivprozeß. Auf dem Gebiet der Auskopierverfahren wäre zu nennen die ihm zuerst gelungene Herstellung eines matten Celloidinpapiers. In klarer Erkenntnis der Bedürfnisse für praktisches Arbeiten in größerem Maßstab legte er aber das Hauptgewicht auf die Ausarbeitung von Entwicklungspapieren der verschiedensten Arten, der er sich zuerst in der väterlichen Fabrik und danach in dem großen, mit zwei Brüdern zusammen errichteten Werk widmete; dieses wurde bekanntlich später von Bayer & Co. übernommen und nach Leverkusen verlegt, doch gelang es der Firma nicht, Liesegang als Leiter zu gewinnen. — Hier sind ferner zu erwähnen Liesegang's Studien über die Haltbarkeit von Bildern, seine Verfahren zur direkten Positivherstellung bei der Aufnahme und ferner die zahlreichen Studien über die Möglichkeiten von Tonungen; z. B. wurden die theoretischen Grundlagen der Au-Tonung, der Wirkung von Rhodansalzen sowie des Dispersitätsgrades des Ag bei derselben, weiterhin die Tonung mit Platinmetallen und anderseits die Umhüllung von Pt durch Ag, schließlich auch die Vorgänge bei der Schwefeltonung untersucht.

Für die künstlerische Photographie und die Reproduktionstechnik sind von Wichtigkeit Liesegang's Studien über Lichtempfindlichkeitssteigerung von Bichromatgelatine durch Zusatz von Gelatose, über die verschiedenen Arten der Gerbung, über die Reliefbildung bei partieller Gerbung und über die Verteilung des Farbstoffes bzw. Pigmentes im Bild bei den verschiedenen Verfahren (Gummidruck u. a.).

Mit dem Problem der Farbenphotographie hat sich Liesegang frühzeitig beschäftigt; schon im Jahre 1899 hat er, wie oben erwähnt, den Grundgedanken eines Ausbleichverfahrens erörtert; seiner Versuche über Photochromie auf Photohalid-Schichten gedachten wir bereits.

Liesegang's zahlreiche Verdienste um die photographische Technologie sind zum Teil bei der Erwähnung seiner Studien über Emulsionen berührt worden; es sei noch darauf hingewiesen, daß er wertvolle Aufschlüsse lieferte über die mechanischen Eigenschaften der Bindemittel, speziell über ihre Porosität, über Fehler in den Schichten, über ihr Vergilben und Fleckigwerden, über ihren Schutz durch undurchlässige Hüllen (wie Stanniol) und vieles andere. Er lehrte auch die Herstellung von Entwicklerpräparaten in Tuben und Pastenform. —

Wir wenden uns nun zu Liesegang's Forschungen auf den anderen Gebieten der Photochemie. Schon als 19jähriger veröffentlichte er eine Studie über die Lichtempfindlichkeit des Kaliumjodids. Daran schlossen sich zahlreiche Untersuchungen über die photochemischen Vorgänge an Lösungen von Schwermetallsalzen (besonders an Salzen des Cu, Bi, Sn, V, Mo, W, U, Ni) in Gegenwart organischer Verbindungen, wobei er auch die Möglichkeit der Entwicklung von photographischen Schichten prüfte, die mit derartigen Stoffgemischen hergestellt wurden. Dabei ergaben sich interessante Aufschlüsse über pseudoreversible Lichtreaktionen, über Solarisationserscheinungen (z. B. an Eisengallus-Papier) u. a. Wichtig sind auch seine Studien über die Photolyse organischer Stoffe, z. B. von Diazoverbindungen und von Farbstoffen. Seine biologischen Interessen kennzeichnen sich in einer 1934 erschienenen Monographie über „Strahlentherapie".

Die photoelektrischen Erscheinungen, insonderheit die Leitfähigkeitsänderungen des Selens beim Belichten, erweckten Liesegang's lebhaftestes Interesse schon in seinen jungen

Jahren; in einer Schrift „Beiträge zum Problem des elektrischen Fernsehns“ (2. Aufl. 1899) erörtert er die Möglichkeiten optischer Fernübertragung und vieler anderer Verwertungen photoelektrischer Effekte.

Liesegang's Name wurde in weitesten Kreisen bekannt, als er in den Anfangszeiten seiner Forschertätigkeit 1896 die höchst interessanten, nach ihm benannten Ringbildungen bei Diffusionsniederschlägen entdeckte, deren Deutung zahlreiche Fachmänner beschäftigt hat und noch beschäftigt; es ist bemerkenswert, daß er nun in hohem Lebensalter einen neuen bedeutungsvollen Beitrag zu diesem Phänomen geliefert hat: die Entstehung Liesegang'scher Ringe im gallertigen System $Fe(NO_3)_2 + AgNO_3$; beim Eindiffundieren des Silbersalzes in ein das Eisensalz enthaltendes Gelatinegel können so breite rhythmische Bänderungen auftreten, daß das Vorangehen äußerst starker Übersättigung an Ag sehr wahrscheinlich ist (s. Z. wiss. Photogr. **37**, 218, 259, 1938). Im Zusammenhang damit sei auch auf seine Studie „Lichtwirkung und Runge'sche Kapillarbilder“ (ebenda **37**, 160, 1938) hingewiesen, in der das von Runge entdeckte Phänomen: Ringbildung in Niederschlägen durch periodisches Auftropfen des Fällungsmittels auf eine mit fällbarem Elektrolyten getränkte Papierschicht für den Fall der Lichtempfindlichkeit eines Partners (des Chromations) geprüft wird. Mit diesen interessanten Versuchen möge aber der „Liesegang'sche Ring“ in der Photochemie noch nicht geschlossen sein; ich weiß mich in Übereinstimmung mit allen Fachgenossen, wenn ich der Hoffnung Ausdruck verleihe, daß uns noch viel wertvolle Arbeiten des Mannes beschert werden mögen, der mit großer Hingabe und vorbildlicher Bescheidenheit dem schönen, einst von Marie Curie gesprochenem Worte folgend: „In der Wissenschaft geht es nicht um Personen, sondern um Sachen“, so manches Forschungsgebiet förderte, der wie einst z. B. ein Schönbein, mit einfachsten Mitteln wertvolle Erkenntnis zu gewinnen wußte und dessen Wunsch es stets war und sein wird, in Ungebundenheit „ein freier Student zu bleiben“.

„Electrisches Fernsehen“ — vor fünfzig Jahren.*)

Von Erwin Miehlnickel (Berlin). (Eingegangen am 8. September 1939)

Wer unbefangen die Funkausstellungen der letzten Jahre durchwanderte und die neuesten Fachbücher durchblätterte, der mußte den Eindruck gewinnen, das Fernsehen sei eine reine Nachkriegsangelegenheit und habe eigentlich erst im Laufe des allerletzten Jahrzehnts in steilem Anstieg sein heutiges Niveau erreicht. Gelangen doch der Deutschen Reichspost erst 1929 die ersten Versuchssendungen! Und heute, nach einem Jahrzehnt schon, kann der öffentliche Fernseh-Betrieb freigegeben werden!

Über den Stand der Vortechnik vernimmt man, noch vor 12 oder höchstens 15 Jahren sei das Fernsehen „für alle — ganz wenige ausgenommen — eine Phantasie fernster Zukunft gewesen“ (Dowding). Wem aber zufällig eine der leider allzu schnell überholten Monographien der zwanziger Jahre in die Hand fällt, der liest zu seinem Erstaunen von kompletten Fernsehgeräten schon lange vor dem Kriege, ja — schon im vorigen Jahrhundert. Erst im Sturme der letzten zehn Jahre hat die Technik jede Fühlung mit der Vergangenheit verloren. Sehr zu ihrem eigenen Schaden; sie hätte sich so manche Nacherfindung sparen können.

*) Die alte Schreibweise ist in den Zitaten beibehalten.

Liesegang's Jubiläum bietet Gelegenheit, das Band aufs Neue zu knüpfen.

Wer Liesegang's Universalität kennt und seine Vorliebe für neu erschlossene Forschungsgebiete, selbst wenn sie von seiner wissenschaftlichen Heimat weit entfernt liegen, wird sich nicht wundern, auch ihn unter den Pionieren des Fernsehens zu finden.

Über seine Mitarbeit am Fernsehen berichten einige Veröffentlichungen (1, 2, 3), deren älteste Liesegang vor einem halben Jahrhundert als Zwanzigjähriger schrieb. Das war zehn Jahre vor den ersten funkentelegraphischen Fernübertragungen, vierzig Jahre vor den ersten Versuchssendungen der Deutschen Reichspost, fünfzig Jahre vor der öffentlichen Einführung des Fernsehens in Deutschland.

Man muß sich einmal die inzwischen hundertjährige Geschichte des Fernsehens in Stichworten vergegenwärtigen:

Entdeckung des Selens	1817	Berzelius
Lichtempfindlichkeit elektrolytischer Zellen	1839	Becquerel
Bildtelegraph nach dem Kopierverfahren	1843	Bain
Entdeckung der Kathodenstrahlen	1859	Plücker (4)

Bildübertragung Paris-Lyon	1863	Caselli
Lichtempfindlichkeit des Selens	1873	May und Smith
Erste technische Selenzellen	1875	Siemens
	1880	Bidwell
Elektrische Doppelbrechung	1875	Kerr
Sendertableau aus Selenzellen	1877	Senlecq
Phonisches Gleichlauf-Rad	1878	La Cour
Einzellen-Einkanal-Übertragung	1879	Perosino
Empfangstableau aus Galvanometern	1880	Ayrton u. Perry
Empfangstableau aus Glühlampen	1880	Carey
Bildaufbau durch intermittierendes Licht; Lochscheibe	1884	Nipkow (5)
Strahlen-Empfindlichkeit der Funkenentladung (Grundversuch zum „Äußeren Photoeffekt")	1887	Hertz
Deren Deutung durch Elektronen-Emission freier Metalloberflächen	1888	Hallwachs
Äußerer Photoeffekt durch sichtbares Licht	1889	Elster und Geitel
Spiegelrad	1889	Weiller (6)
„Phototel"	1889	Liesegang (1, 2, 3)
Linsenscheibe	1891	Brillouin
Kathodenstrahl-Röhre	1894	Hess (7)
Fernübertragung drahtloser Signale	1895	Marconi
Kathodenstrahl-Röhre als Oszillograph	1897	Braun (8)
Schwingspiegel-Abtastung	1897	Szczepanik
Telegraphie-Transozean-Übertragung Europa—Neufundland	1901	
Farben-Fernsehen	1902	v. Bronk
Hochvakuum-Verstärkerröhre	1906	v. Lieben
Anwendung der Kathodenstrahl-Röhre zur Übertragung von Strichzeichnungen	1906	Dieckmann u. Glage (9)
	1907	Rosing (10)
Glimmlampen-Tableau	1913	Schmierer
Fernseh-Vorführungen	1919	v. Mihály
	1924	Karolus
	1926	Baird
Ladungsspeicherung bei Vielzellen-Anordnungen	1926	Round (11)
Spiegelschraube	1927	Okolicsanyi
Breitbandverstärker	1927	v. Ardenne
Abtastung von Vielzellen-Anordnungen durch einen Kathodenstrahl	1928	Tihanyi(12)
Versuchssendungen des Reichspostzentralamtes (13)	1929	
Projektionsröhre	1931	v. Ardenne
Freigabe des Fernseh-Empfanges in Deutschland	1939	

Hat die moderne Fernsehtechnik ihre Vorgeschichte vergessen? Vorläufer zu sein, war immer ein tragisches Geschick. In diesem Falle aber in besonderem Maße. Weil in diesem Falle die Vorläufer — von Paul Nipkow abgesehen — nicht einmal als Vorläufer anerkannt werden. Sie werden — soweit überhaupt in Nebensätzen erwähnt — als „Bildtelegraphisten" abgetan.

Wenn in den folgenden Zeilen der Arbeiten dieser Vorläufer gedacht wird, dann durchaus nicht, um — wie Wagner in dem von Liesegang so gern zitierten „Faust" —, mit „groß Ergötzen
Sich in den Geist der Zeiten zu versetzen,
Zu schauen, wie vor uns ein weiser Mann gedacht,
Und wie wir's dann zuletzt so herrlich weit gebracht".

Die Fernsehtechnik hat in den letzten Jahren keine Zeit gehabt zu prüfen, was sie von der „Bildtelegraphie" beibehalten könnte. Sie sollte sich aber wenigstens jetzt darauf besinnen, daß „Bildtelegraphie" und „Fernsehen" die elektrische Fernübertragung von Bildern durch Zerlegung des Bildes in Elemente — Streifen oder Elementarquadrate, „Bildpunkte" — auf der Sendestation, deren Übermittlung durch elektrische Impulse und den Wiederaufbau des Bildes aus diesen Impulsen im gleichen Rhythmus auf der Empfangsstation gemeinsam haben. Nur, daß die übertragenen Bilder bei der „Bildtelegraphie" stillstehen, beim „Fernsehen" sich bewegen. Zwischen beiden besteht kein größerer Unterschied als zwischen Bild- und Filmprojektion, zwischen Laterna Magica und Kino.

Vor Anbruch der letzten, stürmischen Epoche der Fernseh-Entwicklung waren diese Zusammenhänge den Autoren klar [vgl. Friedel (15), Larner (16)]. Larner sagt mit Recht: "The achievement of successful phototelegraphy is certainly a step in the right direction towards radio vision."

Damit sollen die reellen Unterschiede zwischen Bildtelegraphie und Fernsehen durchaus nicht bagatellisiert werden, und noch weniger soll behauptet werden, die Technik habe ein halbes Jahrhundert lang auf der Stelle getreten. Zwischen Bildtelegraphie und Fernsehen besteht allerdings „nur“ der Unterschied des ruhenden bzw. wechselnden Bildinhalts, aber was dieses „Nur“ bedeutet, das weiß allein der Fernseh-Praktiker.

Die geforderte Bildgüte setzt eine bestimmte „Rasterfeinheit“ voraus. Heute verlangt man mindestens 100 000 Bildpunkte in 30 Helligkeitsstufen. Alle 100 000 Punkte des Bildes werden bei dem üblichen System nacheinander vom Sender dem Empfänger übermittelt. Der Bildtelegraphie, also der Übertragung ruhender Bilder, steht für diese Übermittlung ein beliebiger Zeitraum zur Verfügung, der praktisch meist in der Größenordnung von Minuten liegt. Anders beim Fernsehen. Wir wissen vom Kino her, daß erst bei einer Filmgeschwindigkeit von etwa 15 Bildern pro Sek. die Einzelbilder dem Zuschauer infolge der Augenträgheit zu einem stetigen Bewegungseindruck zusammenschmelzen. Beim Fernsehen liegt diese untere Grenze der Bildfrequenz, da das Einzelbild nicht als Ganzes, sondern punktweise nacheinander entworfen wird, noch höher — bei etwa 50 Bildern pro Sek.

Eine solche Bildfrequenz hat eine ganze Kette von Problemen im Gefolge. Sie bedingt eine entsprechend geringere Bildhelligkeit, einen entsprechend höheren Störpegel, größere Schwierigkeiten im Gleichlauf (Synchronisation) von Sender und Empfänger. Wenn man gar die Übertragung drahtlos vornehmen will, muß man die Bildimpulse Trägerwellen angemessener Frequenz aufprägen; den sogenannten Ultrakurzwellen von einigen Metern Länge, die sich nur wenig über den optischen Horizont hinaus ausbreiten, und auf denen außerdem verlustfreie Kabel und ausreichende Senderleistungen schwer zu schaffen sind.

Liesegang — der übrigens, soweit der Verfasser es überblicken kann, den Begriff „Elektrisches Fernsehen“ einführte — hat nicht nur die Unterschiede zwischen Bildtelegraphie und Fernsehen erkannt, sondern auch die beim Übergang von der Bildtelegraphie zum Fernsehen zu lösenden Probleme gesehen und sie — mit den Mitteln seiner Zeit — zu lösen versucht.

Schon sein erster Aufsatz (1) über die „Übertragung eines Linsen-Bildes durch den elektrischen Strom“ geht von einem Instrument aus, „welches — wenn es erfunden wäre — es möglich machen würde, zu sehen, was an einem entfernten Orte geschieht. Man dachte dabei an einen ähnlichen Apparat, welcher es gestattet, das in der Ferne Gesprochene zu hören: an das Telephon“. Der Artikel beschreibt dann einen solchen Apparat und betont abschließend besonders, die Bildplatte des Empfängers müsse „rasch in den ersten Zustand wieder zurückkehren“, also äußerst wenig träge sein.

Die zwei Jahre später erschienene Erstauflage seines Edison gewidmeten Buches (2) bringt den interessanten Gedanken, als „Empfangstableau“ die Netzhaut des menschlichen Auges zu benutzen. „Der Sehpurpur ist in der That ein lichtempfindliches Material, wie die Silbersalze auch; für den weiteren Verlauf bietet er aber noch den großen Vortheil, daß das Photogramm auf demselben nur von sehr kurzer Dauer ist, und nach 0,1 bis 0,5 Secunde wieder verschwindet. Da nun von dem Vorhandensein dieses Photogrammes die Perception eines Lichteindruckes durch das Bewußtsein abhängt, derselbe auch während der ganzen Dauer des Photogrammes empfunden wird, muß, wenn man in $^1/_{10}$ Secunde sämmtliche Felder des Originalmosaiks photographirt, das Bewußtsein aus dieser Reihe von Photogrammen die Vorstellung eines einheitlichen Bildes gewinnen. Hat man nun den Geber des Copirtelegraphen zweckmäßig eingerichtet, so kann man das Bild, sobald es vermöge der oben erwähnten Eigenschaften des Sehpurpurs anfängt zu verschwinden, in derselben Weise von Neuem photographiren und so dem Beobachter die Vorstellung eines bleibenden Bildes erwecken. Es wäre auf diese Weise möglich, Bewegungen der gesehenen Objecte zu verfolgen, indem das zweite, dritte usw. auf die Netzhaut photographirte Bild dem ersten durchaus nicht zu gleichen braucht. Eine Reihe von rasch aufeinander folgenden Bildern, deren jedes dasselbe Object in etwas anderer Lage zeigt, erweckt aber dem Beobachter die Vorstellung, als sehe er eine continuirliche Bewegung“ (S. 93). Diese Gedanken finden wir Jahrzehnte später in den verschiedensten Vorschlägen wieder, mit virtuellen Bildern zu arbeiten (17, 18).

Vom Radiometer rät Liesegang anderseits wegen dessen Trägheit dringend ab.

Hieraus erhellt: Ergebnis der jüngsten Arbeit sind die vollendeten Mittel des Fernsehens. Das Fernsehen selbst ist alt. Man ersetze in manchen alten Skizzen die damals unvermeidliche Selenzelle durch eine neuzeitliche Photozelle, das Relais durch den inzwischen erfundenen Hochfrequenzverstärker, und man hat einen modernen Fernseh-Sender bzw. -Empfänger vor sich!

Bedeutung und Schwierigkeiten dieser Er-

setzung sollen keineswegs geleugnet werden. Im Gegenteil. Die Sonderstellung des Fernsehens in Wissenschaft und Technik beruht gerade darauf, daß nicht mit dem ersten geplanten oder auch gelungenen Laboratoriumsversuch der Bann gebrochen war. Die Schwierigkeiten begannen überhaupt erst bei den Großversuchen und steigerten sich exponentiell mit den wachsenden Anforderungen an die Bildgüte. Exponentiell steigerten sich nämlich die Anforderungen an sämtliches Zubehör.

Friedel (15) sagt treffend: „Gerade das Fernsehproblem ist ein außerordentlich komplexes Problem. Will man es in Angriff nehmen, so muß man es in Einzelprobleme auflösen und diese der Lösung näherbringen . . . es hat die Eigentümlichkeit, daß es zu seiner Lösung gründliche Kenntnisse in den verschiedensten Zweigen der Technik voraussetzt. An erster Stelle steht die Elektrotechnik, speziell die Schwachstromtechnik; hinzu gesellt sich die Hochfrequenztechnik. Von großer Wichtigkeit ist außerdem die Kenntnis der lichtelektrischen Erscheinungen im weitesten Sinne. Ferner sind erforderlich Kenntnisse auf optischem Gebiete sowie Erfahrungen in der Präzisionsmechanik und Instrumentenkunde. Auch chemische, vor allem photochemische Spezialkenntnisse können von großem Nutzen sein. Selbstverständlich ist nur in den seltensten Fällen ein Forscher auf allen diesen Gebieten zu Hause . . ."

Liesegang ist ein solch seltener Fall. Als man deshalb in den letzten Jahrzehnten des vergangenen Jahrhunderts das Fernsehen auf dem Papier fertig hatte und nun daran ging, die Bausteine für das geplante Gebäude zu sammeln, zu sichten und zu bearbeiten, eröffnete sich für Liesegang ein dankbares Betätigungsfeld. Das Unmaß an Kleinarbeit, das er in jener Zeit an den verschiedensten Stellen leistete, kann hier nur gestreift werden.

Intensiv hat sich Liesegang mit den lebenswichtigsten Organen jedes Fernseh-Systems beschäftigt; dem „Bildfänger", der senderseitig das von den Bildelementen ausgehende Licht in elektrische Impulse umsetzt, und dem „Bildschreiber", der empfängerseitig diese Impulse in Helligkeitswerte zurückverwandelt.

Hinsichtlich des letzteren war man damals noch ganz in den chemischen Methoden des Kopiertelegraphen befangen. Als die einfache Aufzeichnung des Bildes mittels eines Schreibstifts auf Papier sehr bald versagte, benutzte man Metallstifte oder auch Lichtstrahlen, deren Berührung durch Elektrolyse eine Verfärbung der getroffenen Stelle des mit geeigneten Flüssigkeiten getränkten Empfangspapiers hervorrief.

Liesegang forderte schon in seinem ersten Aufsatz (1) die Verwendung eines Tränkmittels, das „beim Aufhören der galvanischen Einwirkung rasch (am besten durch die umgebende Flüssigkeit) wieder in den ersten Zustand zurückkehrt" (S. 269). Gleichzeitig schaltete er die mechanische Trägheit der Schreiborgane durch ein Übertragungsverfahren aus, von dem in Verbindung mit dem Großbild-Fernsehen später zu sprechen sein wird. Es schmälert den Wert dieser Vorarbeit in keiner Weise, daß die elektrochemischen Methoden den ständig steigenden Ansprüchen an die Bildgüte und damit die Übertragungsgeschwindigkeit auf die Dauer doch nicht gewachsen waren, und daß der ideale — heute ausschließlich angewandte — Fernseh-Bildschreiber erst 20 Jahre später in der Kathodenstrahlröhre gefunden wurde.

Auf der Senderseite waren die Aussichten anfänglich viel trüber. Zwar gab es zahlreiche durchaus brauchbare Verfahren zur Abtastung von Photographien und zur Umwandlung ihrer Helligkeitswerte in Stromimpulse. Eine besondere Rolle spielten eine Zeitlang die „Reliefgeber" (Belin, Amstutz), bei denen Höhenunterschiede der einzelnen Bildelemente — meist wie beim Grammophon über einen Abtaststift — den Senderstrom steuerten. Zur Herstellung der Reliefs hat Liesegang ein Auswaschverfahren angegeben, nach dem normale Photos ohne weiteres zur Sendung vorbereitet werden können.

Noch Friedel (15) versprach sich von der Reliefmethode große Vorteile selbst bei schneller Bildfolge (S. 158). Jedoch darf man nicht verkennen, daß die Anwendbarkeit der Methode auf das „Zwischenfilm"-Fernsehen beschränkt bleibt. Sobald man Szenen „direkt abtasten", d. h. ein Linsenbild ohne Zwischenschaltung eines Filmstreifens übertragen will, bedarf man eines Mittels zur direkten Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie.

Ein solches Mittel fanden May und Smith 1873 in dem bereits 1817 von Berzelius entdeckten Element Selen: Sie beobachteten bei Belichtung von Selen eine Abnahme seines Widerstandes. Lange umstritten war die Natur dieses „Inneren Photoeffekts", um dessen Erforschung sich Liesegang ebenfalls Verdienste erworben hat. Er kam zu dem Schluß (2) (S. 55) — der sich später vollauf bestätigt hat — daß für die Volumenleitung des Selens Störungen im Halbleitergefüge verantwortlich sind. Außerdem stellte er bei unsymmetrischem Aufbau oder unsymmetri-

scher Bestrahlung der Zelle die Ausbildung einer elektromotorischen Kraft fest, die auf Sperrschichtwirkungen zurückzuführen ist.

Auch auf die dem Selen verwandten Elemente Schwefel, Phosphor und Tellur dehnte Liesegang seine Untersuchung aus (2) (S. 11). Alle zeigten qualitativ das gleiche Verhalten wie Selen, wenn auch schwächer ausgeprägt. Die Versuche Bidwell's, die einen Niederschlag von Schwefelsilber nachweisen und damit den elektrolytischen Charakter des Photoeffekts in Schwefel beweisen sollten, konnte Liesegang widerlegen: Der Schwefel selbst geht im Licht aus der löslichen Modifikation in die unlösliche über (2) (S. 14), (3) (S. 88).

Liesegang blieb bei dieser Beobachtung nicht stehen, sondern wertete sie für die Herstellung technischer Photozellen aus und verbesserte die ersten überhaupt brauchbaren Typen von Siemens (1875) und Bidwell (1880). Der Fernsehbetrieb stellt an diese Zellen außergewöhnliche Anforderungen: Die auftretende Klemmenspannung bzw. die abgegebene Stromstärke müssen der Intensität des auffallenden Lichtes wenigstens näherungsweise proportional sein. Die Zelle muß den hohen Bildpunkt-Frequenzen mühelos zu folgen vermögen. Häufig muß sie außerdem sehr klein sein, um von dem feinen Abtaststrahl voll ausgeleuchtet zu werden.

Für seinen Bildfänger stellte Liesegang Zwergzellen her, die allen diesen Forderungen genügten: Er trennte den Silberüberzug einer Glasplatte durch einen feinen Nadelstrich auf und füllte den äußerst schmalen Spalt mit sensibilisiertem Selen (2) (S. 6), (3) (S. 78).

Anders als die Lichtwirkung auf die Selengruppe erklärt Liesegang die Widerstandsänderung von Ruß bei Bestrahlung, nämlich im Gegensatz zu Tainter durch Radiophonwirkung: „Die einzelnen Rußtheile condensiren im Dunkeln eine Gasatmosphäre um sich. Dieselbe wird durch das Licht entfernt. Der Strom braucht also dieselbe nicht mehr zu passiren, und wird, da sie sehr schwer leitend ist, nicht mehr so geschwächt wie früher. Außerdem rücken die Rußtheile näher zusammen, so daß noch eine Mikrophonwirkung eintritt. Das Licht wirkt also scheinbar wie Druck. Ist diese Theorie richtig, so müssen auch andere Pulver, welche eine Gasschicht um sich condensiren, durch Belichtung besser leitend werden. Dies ist auch der Fall. Besonders stark tönte Platinmoor" (2) (S. 23).

Einen breiten Raum nimmt in Liesegang's Arbeiten und Schriften die Auseinandersetzung mit der vor genau 100 Jahren von Becquerel bemerkten und nach ihm benannten Erscheinung ein, daß bei Belichtung der einen Platte eines in elektrolytische Flüssigkeit eintauchenden Metallplattenpaares elektromotorische Kraft entsteht. Liesegang erkannte klar die Bedeutung dieses Effekts, der erstmalig die unmittelbare Erzeugung elektrischer Energie aus Licht ermöglichte, seine Bedeutung vor allem im Hinblick auf die Trägheitsminderung. Im Anschluß an die Versuche Hankel's (1877) führte Liesegang eine ebenso umfangreiche wie tiefschürfende Untersuchung durch, die eine Klärung aller Fragen bezüglich der Vorbehandlung und Sensibilisierung der Elektrolyt-Zellen brachte (2) (S. 25), (3) (S. 47). Seine Verdienste auf diesem Gebiet fanden allgemein Anerkennung [s. Friedel (15), S. 85].

Nachdem so die Elemente beschafft waren, konnte Liesegang endlich drei vollständige Fernseh-Anlagen zusammenstellen. Bei dem einen „Phototel" (Fig. 1) ist als Bildfänger ein Holzkasten A mit einem Fensterchen C vorgesehen, der zeilenweise die ganze Ebene des aufzunehmenden Linsenbildes abtastet. Die Elemente des Bildes erscheinen infolgedessen nacheinander auf einer Membran a, die nach Art der von Thermometern und Thermoreglern her bekannten Bimetallstreifen aus einer sehr dünnen Platin-Ebonit-Schicht besteht.

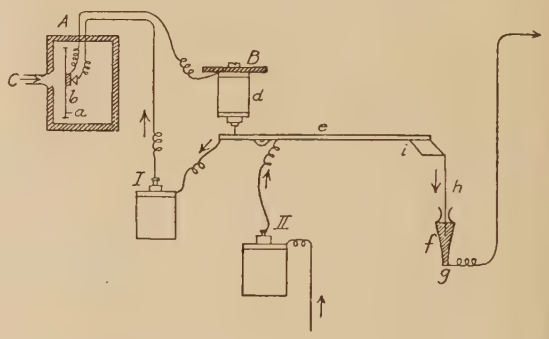


Fig. 1. Liesegang's Phototel (nach Liesegang).

Der Aufprall eines Lichtstrahls löst in dieser Membran sicher sehr komplexe Vorgänge aus, an denen vermutlich Erwärmung, Mikrophoneffekt und radiophonische Wirkungen in dieser Reihenfolge beteiligt sind. Das Endresultat ist jedenfalls eine geringe Durchbiegung der Membran, die dadurch stärker oder schwächer auf einen Kohlekontakt b drückt. Der von einem Element I gelieferte Strom wird auf diese Weise je nach der Helligkeit des gerade überstrichenen Bildpunktes geschwächt.

Bemerkenswert ist, daß bereits ein Verstärker in Form des Relais B für eine Vervielfachung der

naturgemäß winzigen Schwankungen des primären Stromes vorgesehen ist: Eine Spule d zieht sich nach Maßgabe des sie durchfließenden Primärstromes zusammen, nimmt den kürzeren Arm des Hebels e mit, dessen längerer Arm den vom Element II kommenden Strom ein mehr oder weniger langes Stück durch den so als Regelwiderstand wirkenden Quecksilberfaden f schickt (2) (S. 104), (3) (S. 187).

Das Ganze ein durchaus betriebsfähiger Fernsehsender ohne moderne Photozelle und ohne Hochvakuumverstärker! In der Praxis würde man heute allerdings den Membrankasten festlegen und das Bild — etwa durch ein Spiegelrad — streifenweise vor dem Fenster vorbeiführen. Hinsichtlich der Membran selbst kann der Verfasser nach eigenen Versuchen bestätigen, daß schon rein thermisch — d. h. bei ungünstigster Betrachtung — Leichtstoffmembranen infolge ihrer durch die niedere Dichte bedingten geringen Wärmekapazität unter Umständen Frequenzen bis zu 10 kHz und darüber ohne fühlbare Trägheit zu folgen vermögen. Man muß nur durch gute Ableitung — die in Liesegang's Phototel das Platin besorgt — eine Wärmestauung verhüten.

Das vorstehend skizzierte Gerät ist das Musterbeispiel eines Einzellen-Einkanal-Systems: Die sämtlichen Punkte jedes Bildes und die ganze Bilderfolge werden nacheinander von einer einzigen Zelle verarbeitet und nacheinander auf einer einzigen Leitung — oder einer einzigen Trägerwelle — ausgestrahlt. Das Gegenstück wäre die „Momentaufnahme" des Objekts auf einem „Tableau" aus vielen Photozellen und die Übertragung der Bildpunkte — gleichzeitig oder auch nacheinander — längs mehrerer Leitungen bzw. Trägerwellen. Dieses System mindert die Impulsdichte in jedem der Teilkanäle und bietet bei drahtloser Übertragung die Möglichkeit, von den ultrakurzen zu längeren Trägerwellen überzugehen und so die Empfangszone auszudehnen, die Synchronisierung zu vereinfachen, die Bildhelligkeit durch Ladungs-Speicherung zu steigern (19).

Dieses heute für das Großbild-Fernsehen wieder äußerst aktuelle System benutzten schon die Pioniere des Fernsehens — naturgemäß ohne die noch nicht erfundene drahtlose Übermittlung. Der erste nach diesem Prinzip laufende Fernsehsender von Senlecq aus dem Jahre 1877 bestand aus zahlreichen Miniatur-Selenzellen, die durch ebensoviele Leitungen mit den zugeordneten Punkten der Empfangstafel verbunden waren.

Unabhängig von Senlecq hat Liesegang 1889 eine Fernseh-Anlage grundsätzlich gleicher Schaltung beschrieben, aber unter Verwendung des Becquerel-Effekts auf der Senderseite (1). Die benötigten Bildfängerplättchen wollte er sehr elegant durch einen Schnitt quer zu einem Bündel von Kupfer- oder Silberdrähten herstellen.

Als weiteren Vorteil dieses Bildfängers erwähnt Liesegang die 35 Jahre später von Friedel (15) (S. 8) so nachdrücklich betonte Möglichkeit, das Sendertableau größer zu machen als das Empfängertableau und auf diese Weise Feinheit und Helligkeit des Empfangsbildes zu verbessern.

Die letzte Vollendung fand dieses Fernsehsystem im dritten Projekt Liesegang's (2) (S. 114), (3) (S. 183). Ausgehend vom Bau des menschlichen Auges, beschäftigt er sich hier mit einem heiklen Problem des Rastergroßbildes: der Einsparung von Leitungen. Einsparung von Leitungen bedeutet zugleich Einsparung von Übertragungskanälen, d. h. von Kabeln oder Trägerwellen.

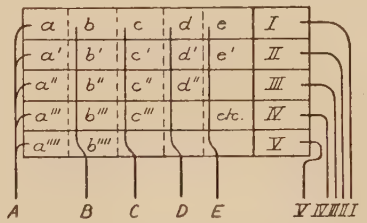


Fig. 2. Photozellen-Tableau nach Liesegang (Liesegang).

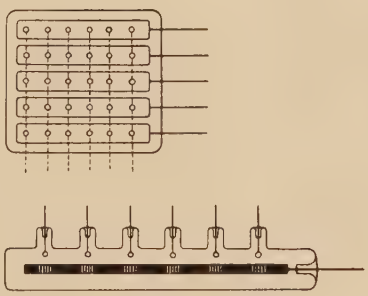


Fig. 3. Glimmlampen-Tableau nach Schmierer (Friedel).

Diese Einsparung wird durch den Kunstgriff erreicht, neben den belichteten Plattenzeilen a, a', a'', . . ., b, b', b'', . . . unbelichtete Platten I, II, III, . . . vorzusehen, deren jede mit jeder einzelnen der ihr zugeordneten belichteten Platten eine Photozelle bildet. Trotzdem beansprucht das in Fig. 2 dargestellte Leitungsnetz bei n belichteten Platten nur $2\sqrt{n}$ Zuleitungen. Für 10000 Bildpunkte reichen also 200 Leitungen aus, selbst für 1000000 Bildpunkte würden 2000 Leitungen genügen!

Am Rande sei bemerkt, daß bei vorgegebener Bildgüte die Bildfrequenz und vielleicht auch die Bildpunktzahl bei der Vielkanal-Übertragung gegenüber dem Einkanal-System herabgesetzt werden können. Auf der Vielzellen-Tafel wird ja das Bild als Ganzes entworfen und nicht wie beim Einzellen-Verfahren nacheinander aus den Bildpunkten zusammengebaut. Flimmergefahr besteht hier also nicht (s. o.). Das Gleiche gilt für die Empfangsstation, wo bereits früher Tableaus aus Zwerggalvanometern (Ayrton und Perry 1880) oder aus Glühlämpchen (Carey 1880) vorgeschlagen wurden; ganz aktuelle Vorschläge (20).

Und die Bedeutung dieses Sektors des Arbeitskreises Liesegang's für die Gegenwart? Er hat erstmalig die Frage der Leitungsverminderung bei Vielzellenrastern angeschnitten; eine Frage, auf die heute beispielsweise Karolus so großen Wert legt. Bleiben wir auf der Senderseite, so bietet Liesegang's Bildfänger den gleichen Vorteil wie das Ikonoskop von Zworykin (14), die Einwirkung jedes Bildpunktes über die ganze Bilddauer zu speichern. Sogar in höherem Maße; denn selbst wenn man zur Angleichung der unterschiedlichen Übertragungssysteme (Liesegang: Vielkanal-System; Zworykin: Einkanal-System) auch das Photozellentableau Liesegang's durch einen Kathodenstrahl oder äquivalente Mittel zeilenweise abtasten würde, könnte die Kapazität zwischen jeder Gruppe belichteter Platten und der zugeordneten unbelichteten Platte niedriger gehalten werden als die der einzigen „Signalplatte" Zworykin's. Der zugegebene Nachteil der größeren Zahl von Signalleitungen fällt demgegenüber gerade bei den wenigen und ohnehin komplizierten Sendern um so weniger ins Gewicht, als die Stromstöße bei dem Liesegang'schen Verfahren kapazitiv durch die Wand der Bildfängerröhre hindurch befördert werden könnten.

Auf der Empfangsseite liegen die Dinge scheinbar anders, solange die Bildpunkt-Impulse im Einkanal-Verfahren, also auf einer einzigen Trägerwelle nacheinander übertragen werden. Solange bedarf es eines Kommutators, der das zeitliche Nacheinander der ankommenden Impulse in ein räumliches Nebeneinander von Helligkeitswerten umformt. Trotzdem wäre manche Fehlentwicklung überflüssig gewesen [Schmierer (21)], wäre man sich der Äquivalenz der technischen Aufgabenstellung bewußt geblieben. Handelt es sich doch hier wie dort um die Einsparung von Leitungen und damit auch von Schaltkontakten.

Was das Empfangstableau selbst angeht, so stellt Fig. 3 die Glimmlicht-Mosaiktafel Schmierer's und ihre Schaltung dem Photozellen-Tableau Liesegang's gegenüber. Man wird ohne Kommentar auch hier die Äquivalenz mit der Anordnung Liesegang's erkennen.

Wer also in der kürzlich beendeten „Großen Deutschen Rundfunk- und Fernseh-Rundfunk-Ausstellung" als Mittelpunkt und Spitzenleistung der Fernsehabteilung das kommutatorbetriebene Karolus-Großbild-Tableau bewunderte, der möge sich nachträglich erinnern, was Liesegang für das modernste Fernsehen nicht nur durch mühselige Kleinarbeit und bahnbrechende Ideen, sondern mehr noch durch ihre Übersetzung in die Sprache der technischen Praxis geleistet hat.

Literatur.

1. R. E. Liesegang, Central-Zeitung für Optik und Mechanik **10**, 268 (1889), Nr. 23.
2. R. E. Liesegang, Beiträge zum Problem des electrischen Fernsehens (Düsseldorf 1891).
3. R. E. Liesegang, Beiträge zum Problem des elektrischen Fernsehens. 2. Auflage (Düsseldorf 1899).
4. J. Plücker, Pogg. Ann. d. Phys. **107**, 77 (1859).
5. P. Nipkow, DRP 30105 aus 1884.
6. L. Weiller, Lum. Electr. **34**, 334 (1889).
7. A. Hess, C. R. **119**, 57 (1894).
8. F. Braun, Wiedemanns Ann. **60**, 552 (1897).
9. M. Dieckmann und G. Glage, DRP 190102 aus 1906.
10. B. Rosing, DRP 209320 aus 1907.
11. H. J. Round, USA.-P. 1759594 aus 1926.
12. K. Tihanyi, Brit. P. 315362 aus 1928.
13. F. Begrich, Arch. Post Telegr. **64**, 241 (1936); Fernsehen und Tonfilm **8**, 29, 37, 47, 54 (1936).
14. V. K. Zworykin, J. Inst. Electr. Eng. **73**, 437, (1933); Z. Hochfrequenztechnik **43**, 109 (1934); Brit. P. 255057 aus 1925; USA.-P. 1691324 aus 1925.
15. W. Friedel, Elektrisches Fernsehen, Fernkinematographie und Bildfernübertragung (Berlin 1925).
16. E. T. Larner, Practical Television (London 1828).
17. R. Barthélemy, Franz. Zus.-P. 40025 aus 1930.
18. P. M. G. Toulon, Franz. P. 808805 aus 1935.
19. I. G. R., Franz. P. 842490 aus 1937.
20. R. C. A., DRP 565813 aus 1930.
21. J. M. Schmierer, DRP 264275 aus 1912.

Neuere Monographien.

F. Jenkins, Radio Vision (New York 1930).
A. Korn, Elektrisches Fernsehen (Berlin 1930).
R. Stranger, Seeing by Wireless (London 1930).
C. W. Winckel, Technik und Aufgaben des Fernsehens (Berlin 1930).
Ch. Crawley, From Telegraphy to Television (London 1931).
E. H. Felix, Television (London 1931).
F. Jenkins, Radio Movies and Television (New York 1931).
A. Moseley und J. B. Chapple, Television to-day and to-morrow (London 1931).
E. Alberti, Braunsche Kathodenstrahlröhren und ihre Anwendung (Berlin 1932).

A. Dauvillier und R. Tabard, La Télévision pour tous (Paris 1932).
J. G. R. van Dyck, La Télévision Expérimentale (Anvers 1932).
M. v. Ardenne, Die Kathodenstrahlröhre und ihre Anwendung in der Schwachstromtechnik (Berlin 1933).
J. H. Reyner, Television, Theory and Practice (London 1934).
R. Thun, Fernsehen und Bildfunk (Stuttgart 1934).
M. v. Ardenne, Fernsehempfang (Berlin 1935).
G. V. Dowding, Book of Practical Television (London 1935).
E. Schwandt, Fernseh-Rundfunk, Senden und Empfang (Leipzig 1935).
G. R. M. Garratt, Television (London 1937).
F. Schröter, M. Knoll und W. Heimann in H. Busch und E. Brüche, Beiträge zur Elektronenoptik (Leipzig 1937).
H. Günther, Das Große Fernsehbuch (Stuttgart 1938).
K. Lipfert, Das Fernsehen (München und Berlin 1938).
F. Fuchs, Grundriß der Fernsehtechnik (München und Berlin 1939).

Aus dem Bakteriologischen Laboratorium des Jenaer Glaswerks Schott & Gen., Jena.

Untersuchungen über das rhythmische Schwärmen des Bacterium vulgare (proteus).

Von H. Knöll. (Eingegangen am 5. September 1939)

Ausgangspunkt zu vorliegender Arbeit war ein eigenartiger Befund, der sich auf einer mehrere Tage alten Agarplatte zeigte (Fig. 1, Tafel I). Diese Agarplatte war als dreigeteilte Platte mit einer sehr dünnen Aufschwemmung einer gelben Sarzine beimpft worden und hatte einige Tage bei Zimmertemperatur gestanden. Die Beimpfung einer Platte als dreigeteilte Platte geschieht so, daß man auf drei Sektoren der erstarrten Agarschicht mit der Impföse mehr oder weniger dicht nebeneinanderliegende Striche zieht, wie es in Fig. 2 schematisch dargestellt ist.

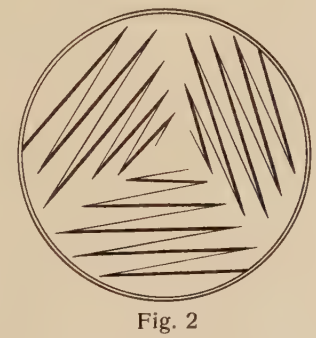


Fig. 2

Nach einiger Zeit zeigte sich nun, daß von einer Randstelle der Platte aus Bakterienwachstum in Form eines eigenartig gegliederten Rasens erfolgt war. Von diesem Bakterienrasen wurde etwas Material abgeimpft und in die Mitte einer neuen Agarplatte gebracht. Wie vermutet, entwickelte sich konzentrisch um diese Impfstelle ein Rasen, der aus Ringen stärkeren Bakterienwachstums bestand, die von einander durch Zonen, in denen der Rasen dünner war, getrennt wurden. Es wurden Platten bei Zimmertemperatur, im 37°- und im 45°-Brutschrank angesetzt. Dabei zeigte sich, daß bei den bei 37° gehaltenen Platten die Ringbildung wesentlich rascher erfolgte und die Ringbreite selbst größer war. Bei den bei 45° gehaltenen Platten war von Ringbildung nichts zu sehen. An der Impfstelle hatte sich nur eine dichte Bakterienauflage gebildet. Fig. 3, Tafel I zeigt eine Zeiss-Ultraphotaufnahme einer besonders schönen Ringplatte, deren Ringe bei Zimmertemperatur entstanden waren. Die Platte ist in durchfallendem Licht aufgenommen worden (Vergrößerung 2:1). Die übrigen Aufnahmen dieser Arbeit wurden mit auffallendem Licht gemacht.

Die Bestimmung der Bakterienart ergab, daß es sich bei diesem Ringbildner um das Bacterium vulgare handelt. Es wurde eine Reinkultur angelegt, der Stamm erhielt die Bezeichnung R 2. Die im folgenden geschilderten Versuche sind vorzugsweise mit diesem Stamm durchgeführt worden.

Von Herrn Dr. Herrmann/Essen, dem ich auch für die Überlassung von Reinkulturen des Bacterium vulgare zu Dank verpflichtet bin, wurde ich auf die anscheinend einzige Veröffentlichung über dieses Schwärmen unterrichtet. Russ-Münzer veröffentlichte 1934 eine Arbeit[1]), in der er „eine bisher nicht beobachtete Eigenart des Schwärmphänomens bei B. proteus" beschreibt.

Über das Schwärmphänomen bei Bacterium proteus im allgemeinen sind seit der ersten Veröffentlichung durch Hauser eine ganze Reihe von Arbeiten erschienen. Da das Hauser'sche Buch

[1]) Russ-Münzer, Zbl. Bakter. I. Orig. **133**, 214 (1934/1935).

„Über Fäulnisbakterien“ (Leipzig 1885) nur schwer zu beschaffen ist, so gibt die oben zitierte Arbeit von Russ-Münzer eingehende Auszüge der Hauser'schen Beschreibung. Hauser machte seine Beobachtungen an Gelatineplatten. Neuere Untersuchungen des Schwärmens auf Agarplatten wurden unter anderen von Moltke[2]) vorgenommen.

Das Phänomen des Schwärmens besteht darin, daß von einer Impfstelle nach einer bestimmten Zeit einzelne oder Gruppen von längeren Proteusbazillen sich aktiv über die Oberfläche des Nährbodens bewegen. Diese Bewegung erfolgt zumeist in Kurven und Spiralen. Oft findet man Gruppen von Fäden, die sich unter Rotieren fortbewegen. Moltke kommt bei der Untersuchung der Frage nach der Ursache des Schwärmens, wie prinzipiell auch die anderen Untersucher, zu dem Schluß, daß das Schwärmen eine zielbetonte Reaktion ist, die durch Überbevölkerung und Hunger veranlaßt, das Aufsuchen besserer Lebensbedingungen bezweckt.

Die Struktur der Ringplatte.

Beimpft man eine Agarplatte geeigneter Oberflächenfeuchtigkeit mit einem Tröpfchen einer Proteussuspension und hält die Platte im 37°-Brutschrank, so entwickelt sich in 15 bis 20 Stunden ein Bakterienrasen, der eine deutliche Gliederung in konzentrische Ringe aufweist. Diese Gliederung kommt so zustande, daß die einzelnen Ringe aus einem innen und außen verschieden dicken Bakterienrasen bestehen. Innen ist der Rasen dünn und läßt den Nährboden durchscheinen, nach außen zu wird er kontinuierlich dicker und dadurch undurchsichtig opak. Dieser dichte, je nach den Bedingungen mehr oder weniger breite Teil fällt dann nach außen zu nach dem nächsten Ring relativ steil ab. Fig. 4 zeigt schematisch einen Schnitt durch eine Agarplatte mit Proteuswachstum in Ringen. Der für diese Gliederung auch gebrauchte Ausdruck der Terrassenbildung ist unzutreffend und sollte vermieden werden. Es kann dadurch nämlich der Eindruck entstehen, als sei der gesamte Rasen in der Mitte wesentlich dicker, so daß also etwa ein Kegel vorliege, dessen Abfall nach außen nicht gleichmäßig, sondern eben in Terrassen erfolge. Dies ist, wie Fig. 4 schematisch zeigt, nicht der Fall. Dagegen kommt es bei der Ausbildung des Reliefs der einzelnen Ringe zeitweise zu einer regelrechten Terrassenbildung, nämlich dadurch, daß mehrere Bakterienlagen scharf abgesetzt übereinanderliegen. Die Außenkontur der Ringe ist, wie die verschiedenen Figuren zeigen, nicht glatt, sondern auch makroskopisch sichtbar mehr oder weniger gezackt. Diese Zackung fällt besonders bei den schmalen Ringen auf nährstoffarmen und trockenen Agarplatten auf. Sie kommt so zustande, daß das Ausschwärmen nicht gleich weit von der Impfstelle aus beim ersten Ring aufhört. Einzelne Fäden bzw. Fadengruppen stoßen besonders weit vor, bilden Halbinseln, ja sogar kleine, durch sterile Stellen von der Schwärmzone getrennte Inselchen. Ein solches Inselchen z. B. ist in Fig. 12c, Tafel I zu sehen. Erst bei der nächsten Schwärmperiode wurde es in den zusammenhängenden Bakterienrasen einbezogen.

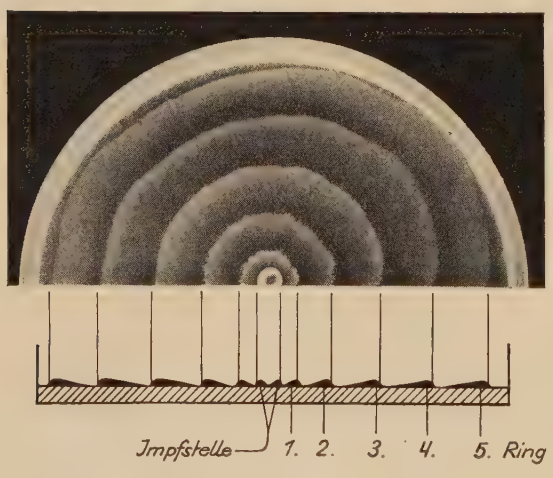


Fig. 4

Versuche einer Erklärung des rhythmischen Schwärmens.

Zur Erklärung des Phänomens des rhythmischen Schwärmens bzw. der Ringbildung führt Russ-Münzer zunächst drei Hypothesen auf, die etwas näher betrachtet werden sollen.

1. „Es konnte sein, daß dem Bakterienwachstum förderliche Stoffe in Liesegang'schen Ringen im Agar verteilt waren und die Bakterien, die beim Schwärmen an diese Stellen zu liegen kamen, sich stärker vermehrten als die der Umgebung.“

2. „Ferner war es denkbar, daß das Schwärmen vom Zentrum aus in Schüben erfolgte, während die zuerst von der ursprünglichen Impfstelle ausgewanderten Bazillen sich langsam immer weiter gegen die Peripherie der Platte zu bewegten.“

3. „Oder es konnte dieser Erscheinung eine periodische Vermehrung zugrunde liegen, während welcher die Schwärmtätigkeit sistierte.“

[2]) Moltke, Zbl. Bakter. I. Orig. **111**, 399 (1929).

Obwohl Russ-Münzer auf die erste, wohl nur als Möglichkeit angedeutete Hypothese gar nicht näher eingeht, sei doch hierzu einiges gesagt. Es ist interessant, daß schon in dieser ersten Veröffentlichung über das rhythmische Schwärmen des Bacterium proteus auf die Ähnlichkeit mit Liesegang'schen Ringen hingewiesen ist. Die Annahme latenter Liesegang'scher Ringe, die gewissermaßen erst durch das Bakterienwachstum entwickelt werden müssen, ist natürlich abzulehnen. Wie sollten solche Ringe auch entstehen? Man müßte eine Substanz a im Nährboden verteilt annehmen, die mit einer zusammen mit dem Impfmaterial aufgebrachten Substanz b unter Ringbildung (und zwar bevor die schwärmenden Bazillen diese Stelle erreichen) reagieren müßte. Das Reaktionsprodukt sollte dann die Vermehrung der Bakterien an dieser Stelle fördern. (Mit gleichem Recht könnte man ein relativ hemmendes Reaktionsprodukt in der nur dünn bewachsenen Ringzone annehmen.)

Will man aber das Prinzip der Liesegang-schen Ringbildung zur Erklärung heranziehen, so ist eine andere Deutungsweise wesentlich näherliegend und natürlicher. Man kann annehmen, daß die sich vermehrenden Bazillen selbst als Substanz b mit dem im Agar gleichmäßig verteilten Nährstoff als Substanz a unter Bildung von Liesegang'schen Bakterienringen reagieren. Im Vergleich mit dem klassischen Versuch Liesegang's entspricht dann dem Kaliumbichromat der im Agar vorhandene Nährstoff, dem Silbernitrat die aufgeimpften Proteusbazillen.

Der Ablauf der Ringbildung nach Russ-Münzer.

Zur Beantwortung seiner Frage nach der Ursache der Ringbildung wird von Russ-Münzer das Phänomen der Ringbildung in seinem Ablauf im einzelnen verfolgt. Agarplatten werden mit einer Öse einer 24stündigen Kulturabschwemmung in der Mitte beimpft. „Während ungefähr 4 Stunden bildet sich an der Impfstelle ein dünner grauer Belag von Bakterien. Nach dieser Zeit beginnt plötzlich das Ausschwärmen über den ursprünglich beimpften Bezirk hinaus. Der Schwärmhof breitet sich sehr schnell aus und erreicht im Laufe von zwei Stunden eine Breite von 1—1,5 cm. Dann hört plötzlich die Zunahme auf, die dünne einfache Bakterienschicht des Schwärmhofes wird dichter, während die Grenze durch etwa 2 Stunden unverändert bleibt. Nach dieser Pause beginnt die Grenze rasch wieder vorzurücken. Die neue Zone ist von Anfang an scharf gegenüber dem während des ersten Schwärmstoßes bedeckten Areal abgesetzt. Nach etwa 2 Stunden hält die Grenze in ihrer Vorwärtsbewegung wieder inne und bleibt wiederum annähernd 2 Stunden unverändert. Dieser Prozeß wiederholt sich so lange, bis die ganze Platte von Bakterien bedeckt ist. Doch pflegen die letzten Schichten die Zeitintervalle nicht ganz so genau einzuhalten wie die ersten."

Betrachtet man die Schwärmzone, so besteht sie aus längeren Stäbchen und Fäden, die teils isoliert, teils in Gruppen schwärmen. Während des Stillstandes der Wachstumsgrenze wird der Rasen bald mehrschichtig. Er besteht dann aus kurzen nahezu bewegungslosen Stäbchen. Die früher bewachsenen Zonen bleiben von dem Formwechsel in der Peripherie unbeeinflußt. Wenn später die ganze Platte von dem Bakterienrasen überzogen ist, beherrscht die Kurzform das Bild. Langstäbchen sind nur vereinzelt zu finden. Zur Deutung des Phänomens zieht Russ-Münzer „eine gesetzmäßige periodische Aufeinanderfolge langer fadenförmiger Schwärmformen und kurzer Vermehrungsformen" heran.

„Der Anlaß für die Ausbildung der Schwärmform ist der Hunger in einer dicht bevölkerten Kultur, sowie die mittels dieser Formen — bei fester Konsistenz des Nährbodens — ermöglichte Verbesserung der Lebensbedingungen. Diese Abhängigkeit des Phänomens von den Ernährungsverhältnissen äußert sich bis in solchen Details, daß die Vermehrung am inneren Rande einer Zone, wohin wohl noch Stoffwechselprodukte der vorangehenden Zone diffundieren können, niemals so stark ist, wie die Vermehrung am äußeren Rand. Die Schwärmformen stellen also zweifellos eine zweckbetonte und ihren Zweck auch erreichende Reaktion auf äußere Bedingungen dar. Andererseits finden wir im Verlaufe dieser Reaktion rhythmische Perioden, welche rein endogen im Lebensprozeß der Mikroorganismen bedingt sind."

Eigene Versuche.

Der Einfluß der Oberflächenfeuchtigkeit auf Schwärmen und Ringbildung.

Das Schwärmphänomen des Bacterium proteus besteht darin, daß sich längere oder kürzere Einzelkeime und Gruppen von Keimen mit Hilfe ihrer Geißeln aktiv auf der Nährbodenoberfläche von der Impfstelle aus wegbewegen. Es ist selbstverständlich, daß also zum Schwärmen eine gewisse Oberflächenfeuchtigkeit auf der Agarplatte notwendig ist. Schon Russ-Münzer hat einen Versuch beschrieben, der den Einfluß der Agarkonsistenz auf die Ringbildung zeigt. Es wurden

Platten gegossen mit 1, 2 und 3 Proz. Agargehalt, und es zeigte sich, daß die Ringe auf dem 3proz. Agar enger als auf dem 2proz. waren, während auf dem 1proz. Agar schon während der ersten Schwärmperiode der Plattenrand erreicht wurde. Dieser verschiedene Agargehalt bedingt in gewissem Maße die Feuchtigkeit der Plattenoberfläche, ohne daß hier eine größere Variationsmöglichkeit gegeben wäre. Es sollte nun festgestellt werden, welchen Einfluß diese Oberflächenfeuchtigkeit und ihre Veränderung auf das Schwärmen und auf die Ausbildung der Ringsysteme hat. Zu den Versuchen wurde 3proz. normaler Fleischwasserpeptonagar vom p_H 7,3 verwandt. Zur Herstellung verschiedener Oberflächenfeuchtigkeit wurden die Platten verschieden lang offen im 37°-Brutschrank getrocknet. Die Platten wurden, wie Fig. 5a schematisch zeigt, getrocknet und

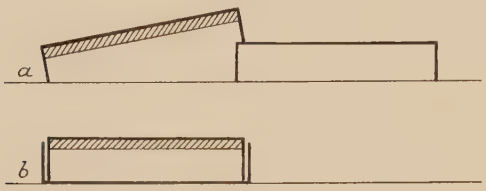


Fig. 5

nach Beimpfen mit der Deckelschale nach unten (Fig. 5b) im 37°-Brutschrank bebrütet. Wurden viele Platten auf einmal getrocknet, so kam in den Brutschrank eine Schale mit Kieselgel.

Selbstverständlich lassen sich so keine absolut genauen und stets reproduzierbaren Oberflächenfeuchtigkeiten einstellen. Dies schadet aber deshalb nichts, weil die Platten der einzelnen Serien stets gleich behandelt wurden. Übrigens gab es bei Verwendung gleichen Agars und Einhaltung etwa gleicher Versuchsbedingungen beim Trocknen auch eine relativ gute Übereinstimmung zwischen den Ringbreiten verschiedener Versuchsserien. Fig. 6, Tafel II zeigt 6 Platten einer solchen Trocknungsserie. Fig. 6a zeigt eine Platte, die im Brutschrank in einer feuchten Kammer gehalten worden war. Es findet sich keinerlei Ringbildung, ein dichter Rasen überzieht vielmehr die ganze Platte. Je nachdem sich Wassertropfen bilden und über die Platte laufen, wird die Gleichmäßigkeit des Rasens mehr oder weniger, bei der abgebildeten Platte relativ stark, gestört. Platte 6b wurde nicht getrocknet, Platte 6c 30 Min., Platte 6d 60 Min., Platte 6e 180 Min. und Platte 6f 180 Min. getrocknet; Platte 6f erhielt nach dem Trocknen und Beimpfen im Brutschrank außerdem eine Lage Kieselgel in die Deckelschale. Das Ergebnis dieses Versuchs ist sehr lehrreich. Er zeigt, daß es allein durch Veränderung der Oberflächenfeuchtigkeit, durch verschieden langes Trocknen, möglich ist, rasenbildendes Schwärmen, Ringbildung, und zwar mit steigender Trockenheit auch immer engere Ringe und schließlich im Extrem auf die Impfstelle beschränktes „Koloniewachstum" zu erhalten.

Trocknet man zwei Platten 180 Min. lang offen im Brutschrank, beimpft beide, stellt die eine mit der Deckelschale verschlossen in den Brutschrank und verschließt die andere mit Zeresin[3]), so zeigt sich nach 24 Stunden ein sehr deutlicher Unterschied. Die Ringe in der verschlossenen Platte sind wesentlich breiter.

Diese Ergebnisse lassen sich so erklären: Die Oberfläche des frisch gegossenen Agarnährbodens besitzt eine gewisse Feuchtigkeit. Durch offenes Trocknen im Brutschrank verliert das Gel Wasser, die Oberfläche wird trockener. Dieses Austrocknen, bei dem es zu ganz ansehnlichen Gewichtsverlusten kommt, läßt sich gravimetrisch verfolgen. Stellt man nun eine so getrocknete Platte geschlossen in den Brutschrank, so geht die Verdunstung aus der Platte vermindert weiter. Das Gel selbst scheidet synäretisch Wasser aus, befeuchtet also selbst seine Oberfläche. Für das Bewuchsergebnis kommt es darauf an, ob, wie aus den Fig. 6a—f hervorgeht, eine so eingestellte Oberflächenfeuchtigkeit aufrecht erhalten bleibt, oder ob Verdunstung oder synäretische Befeuchtung, wie in dem Versuch mit der zeresinverschlossenen Platte, überwiegt.

Die eigenartige Struktur des Rasens in Fig. 1 läßt sich so erklären, daß in den steril gebliebenen Impfstrichen die Vorwanderung begünstigt ist. Daß dies in der Tat so war, konnte in Versuchen gezeigt werden, in denen auf sterilen Platten mit sterilen Ösen, und um einen eventuellen Metalleinfluß auszuschalten, mit sterilen Glasnadeln Impfstriche gezogen worden waren. Entscheidend dürfte auch hier ein größerer Feuchtigkeitsgehalt im Impfstrich sein. Die Oberfläche ist verändert und an der Stelle des Impfstriches etwas vertieft. Außerdem bildet der Impfstrich direkt ein Gleis für die schwärmenden Proteusfäden.

Es erschien nun wertvoll zu prüfen, wie sich die Ringbildung verhält, wenn auf einer Agarplatte lokal eine Stelle feuchter oder trockener als die Gesamtplatte ist und beim Ausschwärmen die Fäden in diese lokal veränderten Gebiete kommen. Fig. 7 und 8, Tafel II zeigen das Ergebnis solcher

[3]) Man verschließt eine Platte mit Zeresin am bequemsten so, daß man sie auf eine passende Glasplatte stellt und mittels einer Pipette mit flüssig gemachtem Zeresin abdichtet.

Versuche. Um eine Agarplatte lokal auszutrocknen, geht man zweckmäßig nach Fig. 9a vor. In die Deckelschale kommt ein passendes Glas- oder

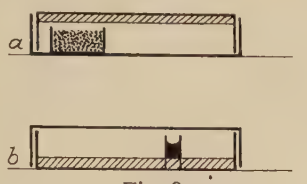


Fig. 9

Metallgefäß, das mit Kieselgel gefüllt wird. Dieses Kieselgel trocknet lokal den über ihm befindlichen Nährboden aus. Schon der erste Ring (Fig. 7, Tafel II) zeigt nach der lokal getrockneten Stelle zu eine Abplattung. Diese verstärkt sich bei den folgenden Ringen und geht soweit, daß die äußeren Ringe an dieser lokal getrockneten Stelle ein Stück zurücklaufen.

Will man eine Stelle einer Agarplatte lokal befeuchten, so empfiehlt sich ein Vorgehen nach Fig. 9b. Ein kurzes Stückchen dünnwandigen Glasrohres von etwa 10 mm Höhe und 4—5 mm Durchmesser wird in den Agar eingestoßen und mit einer Pipette vorsichtig mit sterilem Wasser gefüllt. Um diese Stelle herum nimmt der Agar Wasser auf, und es entsteht eine konzentrische Zone größerer Oberflächenfeuchtigkeit. Kommt ein Schwärmring nun in die Nähe dieser feuchteren Stelle, so geht das Schwärmen dort lokal weiter. Die Folge ist, daß der Schwärmring dort breiter wird. In Fig. 8 ist diese Verbreiterung schon am zweiten Ring deutlich. Die dritte Schwärmzone greift dann schon um das Gläschen herum.

Der Einfluß des Nährstoffgehalts auf Schwärmen und Ringbildung.

Wie schon betont, wurden in allen Arbeiten über das Schwärmen des Proteus und in der Veröffentlichung von Russ-Münzer Hunger und Überbevölkerung als die hauptsächlichen Gründe für das Schwärmen angenommen. Zur Nachprüfung wurden ähnlich wie die Plattenserien mit verschiedener Oberflächenfeuchtigkeit Platten mit verschiedenem Nährstoffgehalt angesetzt. Russ-Münzer hat schon in seiner Arbeit Vergleichsversuche mit normalem Agar und Serum-Blutagar gemacht. Er gibt dazu an: „Den Agar verbessernde Zusätze, Serum und Blut, bewirkten keine Änderung der Periodizität an sich, noch eine Änderung der Breite und sonstigen Struktur der Zonen“ (demgegenüber sind die Abbildungen in Fig. 8 der Arbeit, die die entsprechenden Versuche darstellen, nicht recht verständlich; denn sie zeigen wohl Differenzen zwischen normalem Agar und Blut- bzw. Serumagar).

In eigenen Versuchen wurde in zahlreichen Serien der Einfluß des Nährstoffgehalts auf die Ringbildung untersucht. Fig. 10, Tafel III zeigt eine Auswahl von Platten aus einer solchen Serie. Um verschiedenen Nährstoffgehalt bei gleicher Agarkonzentration zu erhalten, wurden Mischungen von normalem Fleischwasserpeptonagar mit Wasseragar mit 0,85 Proz. Kochsalzgehalt in verschiedenen Verhältnissen hergestellt. Nachfolgende Tabelle I zeigt den Nährstoffgehalt der in Fig. 10 aufgenommenen Platten:

Tabelle I.

Abb. 10	a	b	c	d	e	f
Wasseragarteile . .	0	1	4	6	9	12
Bouillonagarteile . .	13	12	9	7	4	1

Es zeigt sich, daß mit abnehmendem Nährstoffgehalt die Ringbreite kontinuierlich absinkt. Daraus geht m. E. völlig einwandfrei hervor, daß Hunger und Übervölkerung, also Nährstoffmangel, nicht die Ursachen für das Schwärmen im allgemeinen und das rhythmische Schwärmen im besonderen sein können. Es geht aus diesen und ähnlichen, oft wiederholten Versuchen hervor, daß, je mehr Nährstoff zur Verfügung steht, um so breitere Einzelringe entstehen. In Versuchen, in denen zu dem normalen Fleischwasserpeptonagar zusätzlich noch Pepton hinzugefügt wurde, ließ sich eine nochmalige Verbreiterung und stärkere Ausbildung der Ringe feststellen.

Das Ergebnis eines Versuches, der ebenfalls deutlich den Einfluß des Nährstoffgehaltes auf die Ringbildung zeigt, ist in Fig. 11, Tafel III dargestellt. Es wurden drei Platten mit verschiedenen Agarmengen gleichen Nährstoffgehalts beschickt, und zwar Platte a mit 3 Röhrchen, Platte b mit 1 Röhrchen und Platte c mit $^1/_2$ Röhrchen. Man sieht deutlich, daß der Nährstoffreichtum in der Platte a eine Rasenbildung über die gesamte Platte ermöglicht hat, ohne daß es zu einer deutlichen Ausbildung rhythmischer Strukturen gekommen wäre. In Platte b zeigt sich normale Ringbildung. In Platte c hat der absolute Nährstoffmangel, da ja $^1/_2$ Röhrchen zur Platte gegossen wurde, zu einer sehr deutlichen Verschmälerung der Ringe gegenüber Platte b geführt. Im Gegenversuch wurde bei gleichem absolutem Nährstoffgehalt von je einem halben Röhrchen Peptonfleischwasseragar, zu Platte a $2^1/_2$ Röhrchen Wasseragar und zu Platte b $^1/_2$ Röhrchen Wasseragar zugesetzt. Es zeigte sich dann, daß

in Platte a und b überhaupt keine Ringe gebildet waren. In Platte b war die Bakterienauflage auf der Impfstelle gegenüber Platte a stärker. Platte c zeigte Ringe entsprechend Fig. 11c.

Es wurde nun versucht, inwieweit man durch zusätzliche lokale Befeuchtung die Ringbreite in nährstoffarmen Platten vergrößern kann. Hierbei war besonders ein Versuch interessant, in dem 2 Platten mit je $^1/_2$ Röhrchen Peptonfleischwasseragar und $^1/_2$ Röhrchen Wasseragar miteinander verglichen wurden. Eine dieser Platten erhielt in der Nähe der Impfstelle ein Glasröhrchen zur lokalen Befeuchtung. Nach 24 Stunden zeigte sich, daß sich auf der lokalbefeuchteten Platte um die Impfstelle ein System schmaler Ringe gebildet hatte, die nach der lokalbefeuchteten Stelle zu ganz wesentlich verbreitert waren. Die Kontrollplatte zeigte keinerlei Ringbildung. Es wurde also nicht nur durch die lokale Befeuchtung die Ringbreite lokal wesentlich vergrößert, sondern auch die Ringbildung überhaupt erst ermöglicht. Man sieht aus diesen Versuchen, daß von den beiden Faktoren, Oberflächenfeuchtigkeit und Nährstoffgehalt, in gewissen Grenzen ein Faktor für den anderen einspringen kann. Die teleologische Auffassung, daß der Hunger das Ausschwärmen des Proteus hervorruft, mit dem Ziel, neue Nährstoffgebiete zu erschließen, wird auch durch Untersuchungen, wie sie durch Braun und Schaeffer [4]) und andere durchgeführt wurden, sehr unwahrscheinlich gemacht. Es zeigt sich nämlich, daß bei hungernden Proteusbakterien keine Geißeln festzustellen sind. Sollte man aber teleologisch annehmen, daß das Schwärmen ein Schutzmittel gegen das Hungern darstellt, dann müßte die Begeißelung auch im Hungerzustande gebildet werden und dürfte nicht bei Nährstoffmangel fehlen. Wenn man Hunger und Übervölkerung als Ursachen für das Schwärmen annimmt, so sollte dies doch eigentlich bedeuten, daß nach dem Ausschwärmen keine weitere Vermehrung an der Ausgangsstelle des Schwärmens mehr möglich ist. Man sollte annehmen, daß kurz vor dem Ausschwärmen das Maximum an Bewuchsdichte erreicht wäre. Dies ist aber nun nicht der Fall, sondern es zeigt sich, daß die eigentlich deutliche Ringausbildung erst dann einsetzt, wenn von diesem Ring schon eine neue Schwärmzone ausgegangen ist. Erst dann wird durch stärkere Vermehrung in dem Außenteil des Ringes die Trennung in eine stark bewachsene Außenzone und eine dünn bewachsene Zone deutlich.

[4]) Braun und Schaeffer, Berl. klin. Wschr. **1919**, 409.

Mikroskopische Beobachtungen.

Die Bildung der Ringsysteme durch das schwärmende Bacterium proteus wurde auch mikroskopisch verfolgt. Eine eingehende Darstellung der morphologischen Ergebnisse soll an anderer Stelle erfolgen. Hier soll nur eine kurze Darstellung der Vorgänge beim Schwärmen und im Verlauf der Ringbildung gegeben werden. Dabei soll besonders auf die Probleme, auf die Russ-Münzer mit seiner Annahme der rein endogen bedingten rhythmischen Perioden im Lebensprozeß der Mikroorganismen hinweist, eingegangen werden.

Bringt man einen Tropfen einer 24stündigen Kulturabschwemmung von Proteusbazillen, die nur aus Kurzstäbchen besteht, auf eine 30 Minuten offen im Brutschrank getrocknete Agarplatte, so verschwindet der Impftropfen relativ rasch. Ein Teil des Wassers wird gierig vom Nährboden aufgesogen, ein Teil verdunstet. Es entsteht so ein kreisrunder Impfbezirk, auf dem die Proteusbazillen in besonderer Weise verteilt sind. In der Randzone sind sie dicht aneinander gelagert, so daß ein zunächst einschichtiger Bakterienring sich um eine nur zum Teil von Bakterien bedeckte Impfstelle herumzieht. Im Verlauf von etwa 3 bis 4 Stunden wird aus diesem einschichtigen Bakterienring ein Bakterienwall, wie er in Fig. 12a Tafel I bei schräger Beleuchtung deutlich zu erkennen ist. Nach innen zu ist der Bakterienrasen dünner. Vereinzelt erheben sich in ihm kleine Bakterienhügel. Nach etwa 4 Stunden lösen sich vom Rand der Impfstelle lange Fäden, die im Verlauf von 1 bis 2 Stunden das gesamte Gebiet des späteren ersten Ringes besiedeln. Fig. 12b zeigt den Beginn des Schwärmens. Neben einzelnen Fäden sieht man Gruppen von Fäden, die sich gemeinsam über die Oberfläche des Nährbodens bewegen. Charakteristisch ist zu Beginn des Schwärmens die Bildung von Bakteriennetzen auf dem Areal des späteren ersten Ringes.

Als Maschen sind in diesem Netz kleine sterile Nährbodenbezirke vorhanden. Die Außenkontur dieses Schwärmhofes ist mikroskopisch durchaus nicht gleichmäßig. Einzelne Fäden und Fadengruppen sind über den Netzverband hinaus geschwärmt. Trotzdem bietet makroskopisch der erste Schwärmhof das Bild eines hauchartigen konzentrischen Ringes um die Impfstelle. Im Verlaufe der folgenden Stunden füllen sich die Maschen des Netzwerkes immer mehr aus. Die Fäden zerfallen zu kürzeren Stäbchen. Fig. 12 zeigt diesen Übergang vom Bakteriennetz zum Bakterienrasen bei der Bildung des zweiten Ringes. Der kleine Bakterienhügel auf der linken

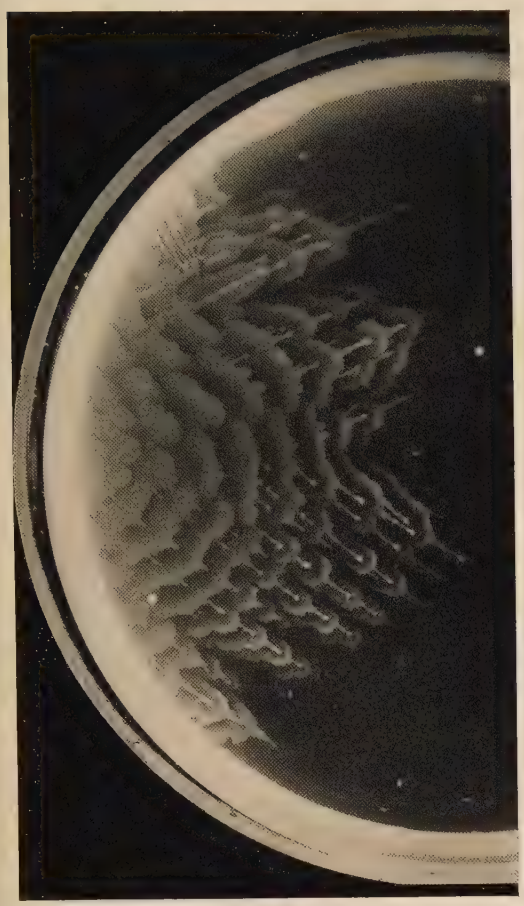


Fig. 1

Fig. 3

Fig. 12a. (Vergr. 30×)

Fig. 12b. (Vergr. 45×)

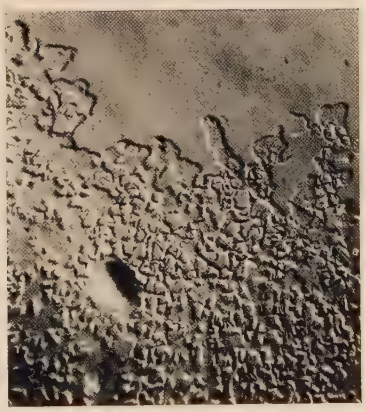


Fig. 12c. (Vergr. 45×)

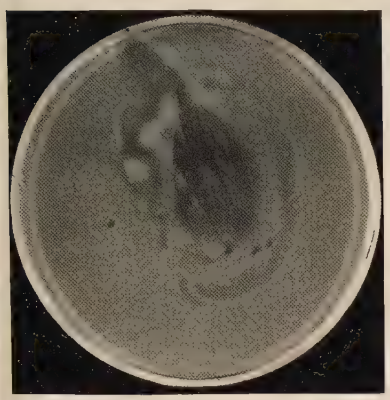


Fig. 6a

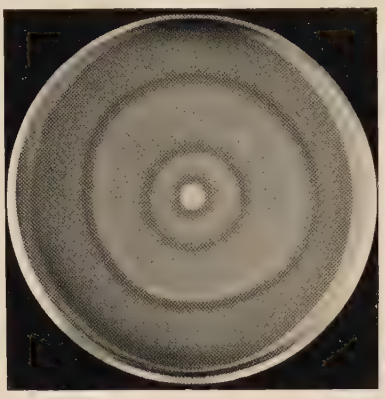


Fig. 6b

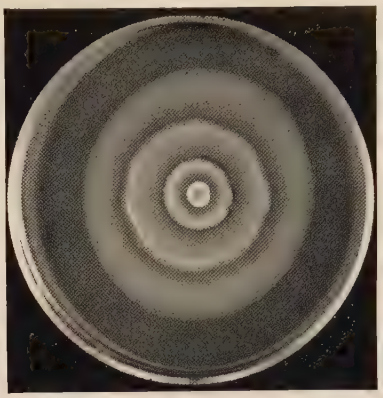


Fig. 6c

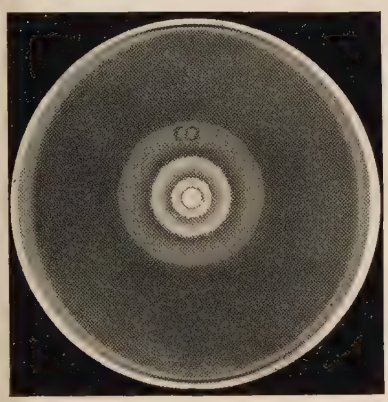


Fig. 6d

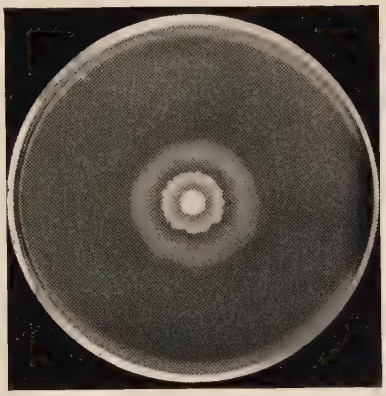


Fig. 6e

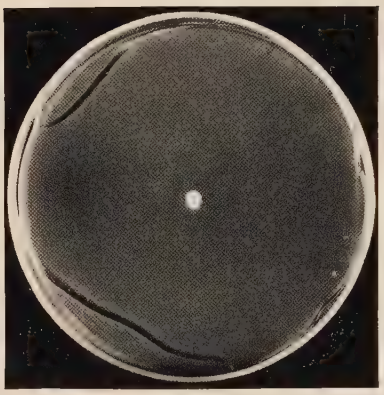


Fig. 6f

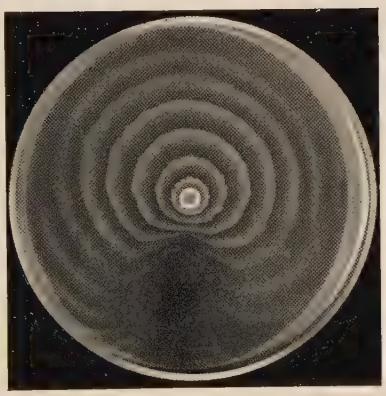


Fig. 7

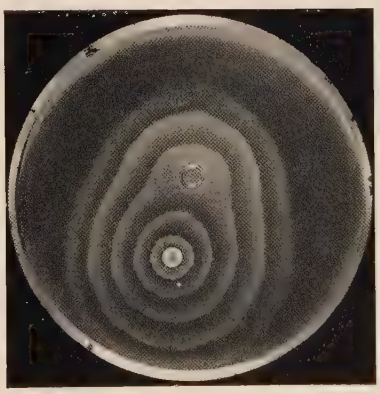


Fig. 8

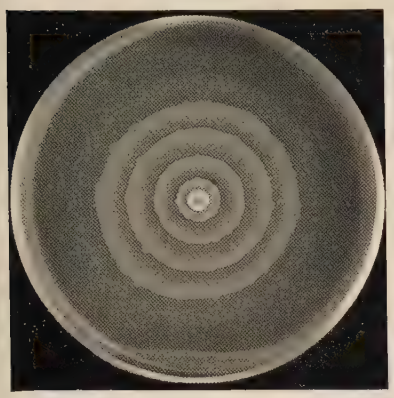


Fig. 10 a

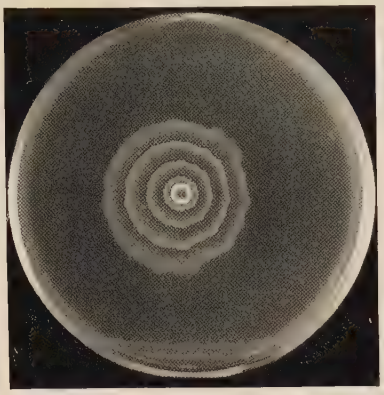


Fig. 10 b

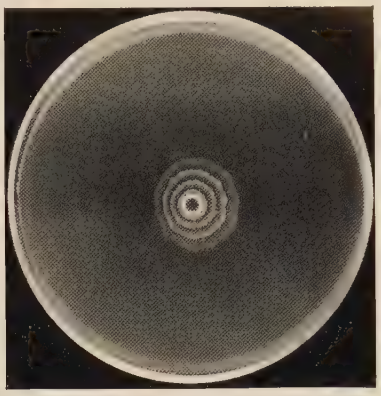


Fig. 10 c

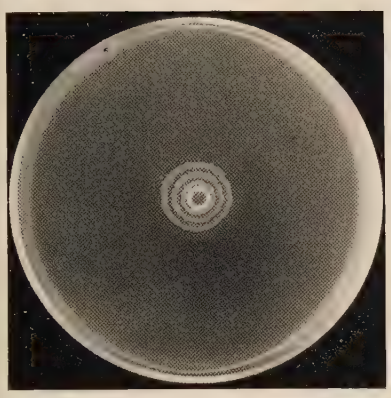


Fig. 10 d

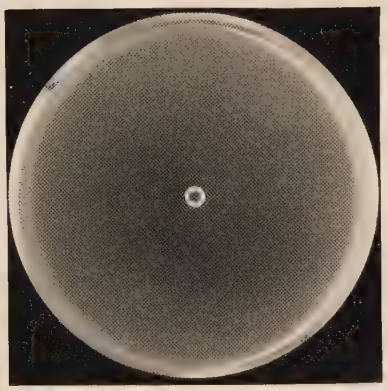


Fig. 10 e

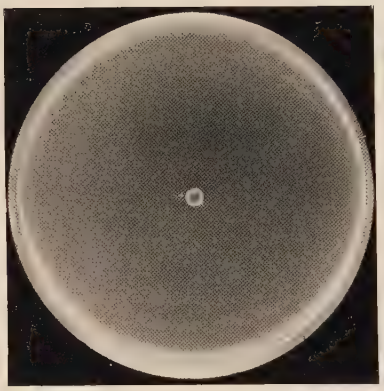


Fig. 10 f

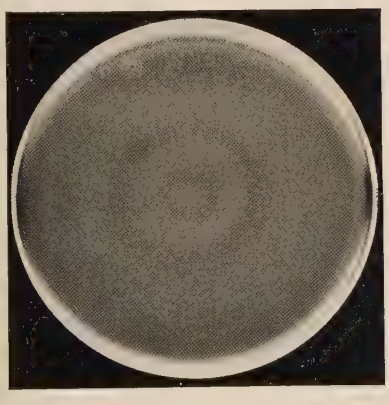


Fig. 11 a

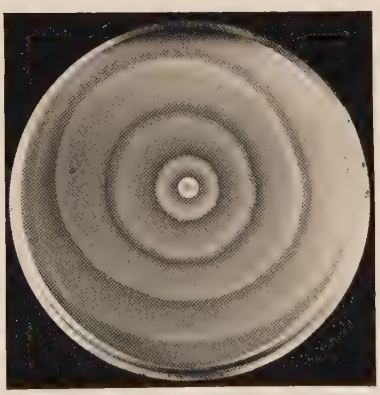


Fig. 11 b

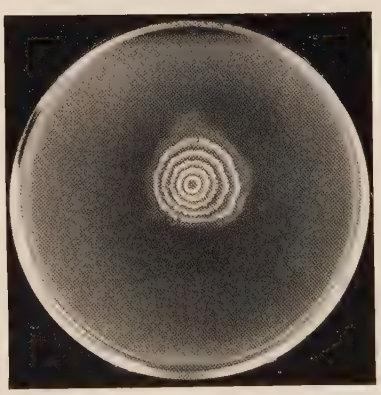


Fig. 11 c

Seite des Bildes stammt von einer kleinen Bakteriengruppe, die über die geschlossene Schwärmzone des ersten Ringes ein Stückchen weiter geschwärmt war.

Die gesamte Vermehrung in dem Schwärmbezirk ist nun charakteristisch. In der Nähe des Walles um die Impfstelle herum erfolgt eine geringere Vermehrung. Es ist dies leicht so zu verstehen, daß die Nährstoffe zunächst aus der Umgebung der Impfstelle dorthin diffundierten, wo sie die Bildung des Walles um die Impfstelle ermöglichten. Direkt um diesen Wall ist also eine nährstoffarme Zone. Über diese Zone hinweg geht nun das erste Schwärmen insgesamt etwa 10 bis 15 mm weit hinaus. Weiter nach außen ist wieder mehr Nährstoff vorhanden, und es kann in diesem Teil des Schwärmringes eine stärkere Vermehrung erfolgen. Dieser Außenteil des Ringes nimmt dann auch die von außen nach innen zu diffundierenden Nährstoffe auf, so daß der Innenteil des Schwärmringes zweifach benachteiligt ist. Einmal ist das Gebiet durch das Abdiffundieren zum Impfwall nährstoffarm geworden, anderseits fängt nun der Außenteil des Ringes den von dem übrigen Teil der Platte zuströmenden Nährstoff bevorzugt auf. Auf diese Weise erklärt sich überhaupt das endlich resultierende Bild, die dichten Bakterienringe, die durch Zonen schwacher Rasenbildung von einander getrennt werden. In den Fällen, wo viel Nährstoff zur Verfügung steht, z. B. auf Platten, die die dreifache Dicke haben, kann aus den Tiefen immer wieder Nährstoff zudiffundieren, so daß die Verarmung in den Zonen unmittelbar um den Impfwall bzw. um den Außenrand der nächsten Ringe in der Ausbildung periodischer Strukturen nicht oder nur andeutungsweise in Erscheinung tritt.

Die Entwicklung von Schwärmhöfen um zwei Zentren (Fig. 13) führt zu Bildern, die vielleicht nicht ohne weiteres verständlich sind. Russ-Münzer hat in entsprechenden Versuchen festgestellt, daß zwei Resultate möglich sind. 1. „War der Agar so schwach konzentriert, daß schon die ersten verbreiterten Schwärmzonen aufeinander trafen, so schwärmten die Bakterien der beiden Zonen ineinander und die Zonen verschmolzen." 2. „War der Agar so hoch konzentriert, daß die einzelnen Zonen schmal waren, so verschmolzen die Schwärmhöfe auch nach mehreren Tagen nicht, sondern blieben durch einen etwa 0,5 cm breiten sterilen Korridor getrennt. Offenbar diffundieren bei der Vermehrung der Bakterien Stoffwechselprodukte in den Agar, die eine Art negativer Chemotaxis bewirken." In eigenen Versuchen wurde festgestellt,

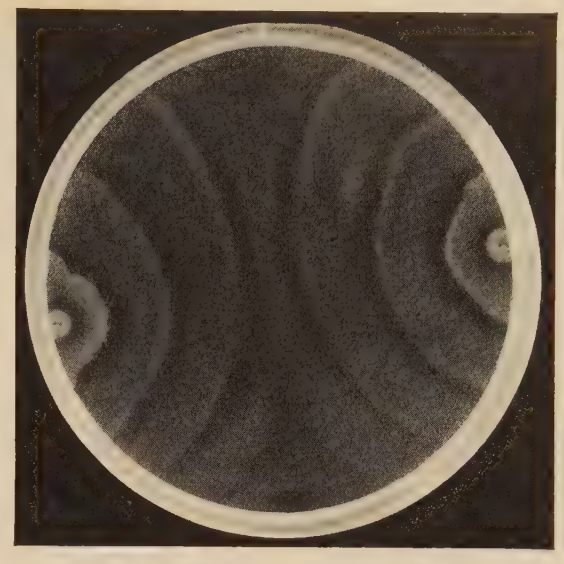


Fig. 13

daß einmal, wie Fig. 13 zeigt, trotz Bildung einer Reihe von Ringen eine Vereinigung der beiden Schwärmzonen sehr wohl möglich ist. Es wurde allerdings auch festgestellt, daß dann, wenn die Ringe besonders schmal waren, d. h. eine allgemeine Behinderung des Schwärmens vorlag, zwischen beiden Ringsystemen ein makroskopisch freier Korridor übrigblieb. Wir vermeiden hier den Ausdruck „steril", da sich mikroskopisch feststellen ließ, daß einzelne Keime in diesen freien Korridor hinausgeschwärmt waren und zum Teil dort auch kleine Bakterieninselchen gebildet hatten. Daß vordiffundierende Stoffwechselprodukte eine Art negativer Chemotaxis bewirken, erscheint in diesem Fall sehr zweifelhaft. Russ-Münzer selbst gibt an, daß es nicht gelang, die Stoffe zu extrahieren. Auch wie von anderen Autoren festgestellt wurde, ließen sich durch Bouillonfiltrate keine derartigen Schwärmhemmungen hervorrufen. Der im wesentlichen keimfreie Hof läßt sich in Versuchen bei schmalringigen Ringsystemen entschieden einfacher und ungezwungener so erklären, daß die Nährstoffe im Agar, eben weil die Ringsysteme auf der Platte langsam vorschreiten, Zeit genug haben, abzudiffundieren. Es kommt begünstigend hinzu, daß hierbei das Abdiffundieren ja noch nach zwei Seiten erfolgt. Es fehlt dann der zur Ausbildung der Schwärmfäden unbedingt notwendige Nährstoff.

Wie in Fig. 12b zu sehen ist, beginnt das Schwärmen so, daß von der Zirkumferenz des Impfwalles, und zwar gleichzeitig um den ganzen Wall herum, einzelne Fäden und Fadengruppen

sich loslösen. Es interessierte, ob durch lokale Befeuchtung allein ein vorhandenes Schwärmen begünstigt wird, so daß an dieser Stelle ein flächenmäßig größeres Areal überschwärmt werden kann, oder ob es nicht durch lokale Befeuchtung möglich ist, das Schwärmen an einer Stelle des Umfanges früher auszulösen. Dies ist nun in der Tat der Fall. Bringt man in die Nähe der Impfstelle in der schon geschilderten Art ein Glasröhrchen mit sterilem Wasser, so läßt sich mikroskopisch verfolgen, daß an der der feuchten Stelle gegenüberliegenden Zirkumferenz des Impfwalles das Schwärmen früher beginnt und zu einer Netzbildung über relativ große Gebiete führt, ehe auf der dem Befeuchtungsröhrchen abgewandten Seite des Impfwalles das Schwärmen überhaupt anfängt.

Russ-Münzer nimmt an, daß zur Erklärung des rhythmischen Schwärmens rein endogen bedingte periodische Rhythmen herangezogen werden müssen. Es hieße dies also, daß das rhythmische Schwärmen auf einem Wechsel von Schwärmform und Ruheform beruht. Hiergegen muß die Frage erhoben werden, ob nicht umgekehrt der Gestaltwechsel eine Folge des besonderen Lebensmilieus auf der Agarplatte ist.

Beimpft man eine Agarplatte passender Oberflächenfeuchtigkeit mit einer 24stündigen Kulturabschwemmung von Proteusbazillen, so kann man mikroskopisch feststellen, daß sich zu diesem Zeitpunkt auf der Impfstelle Kurzstäbchen befinden. Beginnt nach etwa 4 Stunden das Schwärmen, so zeigt sich, daß diese schwärmenden Bazillen lange Fäden sind. Kommt das Schwärmen zum Stillstand, so zerfällt weitaus die Mehrzahl dieser Fäden wieder in kürzere Stäbchen. Beginnt nach Ausbildung des 1. Ringes das Schwärmen wieder, so kann man auch hier feststellen, daß es sich wieder um die langen Schwärmfäden handelt. Praktisch ist jedenfalls bei der Bildung des ersten Ringes bewiesen, daß der Gestaltwandel: Kurzstäbchen zu Schwärmfäden zu Kurzstäbchen möglich ist. Es kann also wohl auch bei der Bildung weiterer Ringe angenommen werden, daß die Schwärmfäden des zweiten Schwärmhofes aus Kurzstäbchen entstanden sind, wenn auch die Möglichkeit besteht, daß sie von den nicht zerfallenen Fäden des ersten Ringes abstammen. Die entscheidende Frage ist aber nun die: ist dieser Gestaltwandel endogen bedingt im Sinne einer Lebensperiodik, oder aber ist es möglich, diesen Gestaltwandel und die gesamte Rhythmik des Schwärmens und die Ringbildung aus dem Ablauf bestimmter Stoffwechselprozesse und dem Altern der Bakterienindividuen, allgemein in dem besonderen kolloiden Milieu des Agarnährbodens zu erklären.

Versuch einer Deutung des rhythmischen Schwärmens.

Grundlagen für einen derartigen Deutungsversuch müssen die experimentell gesicherten Tatsachen bilden. Es steht fest: 1. Es gelingt allein durch Veränderung der Oberflächenfeuchtigkeit rasenbildendes Schwärmen bei hoher Feuchtigkeit, Ringbildung mit abnehmender Ringbreite bei abnehmender Feuchtigkeit und auf die Impfstelle beschränktes Bakterienwachstum auf trockenen Platten zu erzielen. Es ist möglich, durch lokale Befeuchtung die Ringbreite zu vergrößern bis auf das Mehrfache der Breite an den nicht befeuchteten Stellen. Es ist ferner möglich, durch diese lokale Befeuchtung das Schwärmen direkt auszulösen. 2. Im Gegensatz zu dem zu erwartenden Befund, wenn Hunger und Übervölkerung Ursachen für das Schwärmen sein sollen, zeigt sich, daß mit abnehmendem Nährstoffgehalt des Agars die Ringbreite zunehmend kleiner wird, bis bei einem noch nicht einmal allzu hohen Nährstoffmangel das Schwärmen und die Ringbildung überhaupt unmöglich ist, während eine deutliche Vermehrung auf der Impfstelle noch festzustellen ist. Innerhalb gewisser Grenzen ist es möglich, durch zusätzliche Befeuchtung die Ringbreite auf einer nährstoffarmen Platte der Norm entsprechend zu verbreitern. Nährstoffmangel läßt sich also durch erhöhte Feuchtigkeit in gewissen Grenzen ausgleichen. Sollten nun zwischen Nährstoffumsatz und Oberflächenfeuchtigkeit nicht vielleicht gewisse ursächliche Beziehungen bestehen? Impft man Kurzstäbchen auf eine Agarplatte, so vermehren sie sich zunächst auf dieser Impfstelle als Kurzstäbchen. Durch den Stoffwechsel der Keime entstehen neben einer Reihe niedermolekularer Spaltprodukte, Alkali und eine gewisse Wassermenge. Diese entstehenden Spaltprodukte, die sich anhäufenden Salze und das gebildete Alkali ziehen Wasser an, so daß um die Kolonien herum eine Zone größerer Oberflächenfeuchtigkeit entstehen kann. Hat diese Feuchtigkeit einen gewissen Grad erreicht, so können die inzwischen gebildeten Schwärmfäden sich von der Zirkumferenz der Impfstelle freimachen und anfangen auszuschwärmen. Die Breite der Schwärmzone wird wohl im wesentlichen von der dort vorhandenen Feuchtigkeit bestimmt. Ist die Agaroberfläche von vornherein feuchter, so werden die Ringe breiter, ist sie trockener, so werden die Ringe schmaler. Je weniger Nährstoff im Agar vorhanden ist, um so geringer muß die Menge der

gebildeten Stoffwechselprodukte und damit um so schmaler die Diffusionszone aus den gebildeten Spaltprodukten sein. Welches davon nun allein oder im Zusammenwirken mit anderen direkt oder indirekt, etwa auf dem oben angedeuteten Wege einer lokalen Befeuchtung, für das Resultat verantwortlich zu machen ist, soll hier nicht entschieden werden. Es läßt sich vielleicht einwenden, daß Nährstoffmangel auch eine nur mangelhafte Ausbildung der Geißeln und dadurch geringeres Schwärmen bewirken kann. Die Tatsache aber, daß man durch zunehmende Verminderung des Nährstoffes um kleine Beträge in jedem Fall zu einer Verminderung der Ringbreite kommt, läßt diesen Einwand jedoch unwahrscheinlich erscheinen. Es geht ja aus dem Schwärmen und der Ringbildung hervor, daß funktionstüchtige Geißeln gebildet werden; nur die Breite des zu besiedelnden Areals wird durch die verminderte Nährstoffmenge und damit die verminderte Menge an diffundierenden Stoffwechselprodukten allgemein verringert. Durch lokale Befeuchtung läßt sich dieses Defizit aufheben.

Wie läßt sich nun die Bildung der Schwärmfäden erklären? Ganz allgemein so, daß aus irgendwelchen noch näher zu behandelnden Gründen die Wachstumstendenz stärker als die Teilungstendenz ist. Im Verlaufe der Vermehrung der Kurzstäbchen entsteht Alkali. Die Nährbodenoberfläche wird lokal befeuchtet. Es ist nun bekannt, daß p_H-Änderungen die Bildung längerer Bakterienfäden, also Unterdrückung der Teilungstendenz gegenüber der Wachstumstendenz herbeiführen können. Sander[5]) hat z. B. eine Reihe verschiedener Bakterienarten auf Nährböden verschiedener Wasserstoffionenkonzentration untersucht, darunter auch Proteus X 19 mit dem Ergebnis: Die gramnegativen Stäbchen bilden im sauren Bereich kürzere Stäbchen oder kokkoide Formen, im alkalischen Bereich längere Stäbchen und Fadenformen. Das Entstehen von Fadenformen ließe sich also durch p_H-Änderungen erklären. Bringt man Kurzstäbchen in Bouillon, so entstehen keinerlei Schwärmfäden. Bringt man Schwärmfäden in Bouillon, so zerfallen sie in Kurzstäbchen. Hier ist es möglich, mechanische Faktoren mit zur Erklärung heranzuziehen. Auf einem Nährboden relativ großer Oberflächenfeuchtigkeit wird der Faden direkt in dem Flüssigkeitsfilm geschient. In einen flüssigen Nährboden treten dagegen Abknickungen und Abwinkelungen auf, die mechanisch zu einer Auflösung des Fadens in kürzere Elemente führen können. Die Schwärmfäden entstehen erst nach einer gewissen Zeit, und zwar dann, wenn für sie die Entstehungsbedingungen, optimales p_H, optimale Oberflächenfeuchtigkeit, evtl. noch der Einfluß bestimmter Nährstoffspaltprodukte eingetreten sind. Sie entstehen an der äußersten Peripherie der Impfstelle, dort wo die von der übrigen Platte hinzudiffundierenden Nährstoffe sie zuerst treffen. Ohne Zweifel kann nur dann die Wachstumstendenz unter Einfluß bestimmter Faktoren größer als die Teilungstendenz sein, wenn ein bestimmtes hochliegendes Nährstoffminimum ständig aufrechterhalten wird.

Die Begrenzung des zu überschwärmenden Areals wird im wesentlichen durch die Oberflächenfeuchtigkeit bestimmt. Je feuchter die Oberfläche von vornherein ist, um so breiter wird die Schwärmzone. Das Schwärmen selbst erfolgt nicht geradeaus, etwa einem Gefälle folgend, vielmehr in Kurven, Zügen, Schleifen, wobei sehr oft rückläufige Bewegungen zu sehen sind. In einem bestimmten Abstand von der Ausgangsstelle des Schwärmens sistiert die Bewegung. Die Maschen des Fadennetzes beginnen sich auszufüllen. Die Fäden zerfallen in kürzere Stäbchen. Zur Erklärung dieses Zerfalles lassen sich wieder eine Reihe von Faktoren heranziehen. Es ist einmal bestimmt so, daß unter normalen Bedingungen, nicht etwa unter der Giftwirkung bestimmter Salze, dieses für die Fadenbildung herangezogene Überwiegen der Wachstumstendenz über die Teilungstendenz nicht für längere Zeit aufrechterhalten werden kann. Zudem kommen die Fäden in ein verändertes Milieu. Vor allem aber nimmt durch die nach Abschluß des Schwärmens eintretende Vermehrung in dem überschwärmten Bezirk der Nährstoffgehalt ab. So wäre der Gestaltwandel von Kurzstäbchen zu Schwärmfäden und wieder zurück zu Kurzstäbchen allein aus dem Einfluß der entstehenden Stoffwechselprodukte und evtl. des „Alterns" der Bakterienfäden auf dem kolloiden Milieu des Agarnährbodens zu erklären. Denn dieses kolloide Milieu ermöglicht das Auftreten lokaler Verarmungs- und Anreicherungszonen. Über diese Zonen hinaus können die unter dem Einfluß der Anreicherungen entstandenen Bewegungsformen ausschwärmen, bis sie wieder auf mehr oder minder unveränderten Nährboden stoßen. Mit der zunehmenden Vermehrung auf dem überschwärmten Areal entstehen wieder Kurzformen. Wenn dann eine bestimmte Bakteriendichte erreicht ist, beginnen neue Diffusionswellen das Überschwärmen eines weiteren Areals vorzubereiten. Es muß hier noch einmal auf den klassischen Liesegang'schen Versuch hinge-

[5]) Sander, Erg. Hyg. **21**, 452 (1938).

wiesen werden. Mischt man im Reagensglas Silbernitratlösung und Kaliumbichromatlösung, so fällt Silberchromat aus. Von einer Rhythmik ist nichts festzustellen. Bringt man Proteusbazillen in Bouillon, so vermehren sie sich. Impft man Kurzstäbchen ein, so entstehen nur Kurzstäbchen. Impft man Schwärmfäden ein, so zerfallen sie in Kurzstäbchen. Von einem rhythmischen Gestaltwandel ist ebenfalls nichts festzustellen. Bringt man dagegen einen Silbernitrattropfen auf Kaliumbichromatgelatine, so entstehen rhythmische Fällungen, und zwar nur in dem kolloiden Milieu. Genau so ist es nach Aufimpfen von Proteus auf Agarnährböden. Im Falle der Ringbildung aus Silberchromat wird man aber wohl auch nicht auf eine in der Reaktion zwischen den beiden Substanzen begründeten Rhythmik schließen wollen. Wie die Entstehung der Liesegangschen Ringe im einzelnen zu deuten ist, ist noch fraglich. Ob man die Übersättigungstheorie von Wilhelm Ostwald oder eine andere Deutungsmöglichkeit bevorzugt, ist hierbei gleich, grundlegend ist jedenfalls die Tatsache, daß durch die Diffusion in dem kolloiden Milieu die Reaktionen verlangsamt werden und Anreicherungs- und Verarmungszonen entstehen, die für die Rhythmik verantwortlich gemacht werden müssen. Das gleiche liegt bei den Proteusringen vor. Durch die Stoffwechselumsetzungen der Kurzstäbchen entstehen Substanzen, die die Bildung von Schwärmfäden ermöglichen und ein bestimmtes Areal durch Diffusion zur Überschwärmung vorbereiten. Es entsteht also um die Impfstelle eine Verarmungszone an Nährstoffen und eine Anreicherungszone an Stoffwechselprodukten. Über diese Zonen schwärmen die Fäden bis zu einem mehr oder weniger unveränderten Nährbodengebiet. Von dort aus wiederholt sich unter im wesentlichen gleichen Bedingungen und Vorgängen die Bildung neuer Schwärmzonen und Ringe. Auf Grund der geschilderten Versuche muß also Hunger und Übervölkerung als Ursache für Schwärmen und Ringbildung abgelehnt werden. Voraussetzung für das Schwärmen ist ein bestimmter Nährstoffgehalt und das Vorausgehen bestimmter Nährstoffumsetzungen, was jedoch nichts mit Hunger, d. h. Nährstoffmangel und Übervölkerung zu tun hat. Selbstverständlich ist zur Bildung bestimmter Mengen von Stoffwechselprodukten eine gewisse Bakteriendichte Voraussetzung, mit einer Übervölkerung hat dies aber auch nichts zu tun, denn es zeigt sich, wie schon geschildert, daß die endgültige Ausbildung eines Ringes erst nach Ablauf einer neuen Schwärmwelle von diesem Ring aus erfolgt. Die teleologische Auffassung vom Hunger als Schwärmursache muß auch deshalb abgelehnt werden, weil bei Nährstoffmangel keine Geißeln gebildet werden, also teleologisch betrachtet die Begeißelung nicht lebenswichtig ist. Was die Bedeutung des rhythmischen Schwärmens betrifft, so kann kein zwingender Grund gefunden werden, eine endogen bedingte Lebensperiodik anzunehmen. Es erscheint vielmehr möglich, umgekehrt aus den im kolloiden Milieu auftretenden Verarmungs- und Anreicherungszonen im Sinne des Liesegang'schen Phänomens den Grund für die periodische Gestaltänderung zu erklären.

Zusammenfassung.

Das Phänomen des rhythmischen Schwärmens der Proteusbazillen wird untersucht. Es zeigt sich, daß das rhythmische Schwärmen nur eine Art der verschiedenen Bewuchsmöglichkeiten neben gleichmäßig rasenbildendem Schwärmen und lokal auf die Impfstelle beschränktem Wachstum darstellt.

Es ergibt sich aus Serienuntersuchungen mit Agarplatten verschiedener Oberflächenfeuchtigkeit, daß es allein durch Variieren dieses Faktors gelingt, alle drei Bewuchsmöglichkeiten zu realisieren. Dabei werden mit abnehmender Oberflächenfeuchtigkeit die Ringbreiten kleiner. An lokal befeuchteten Stellen einer Agarplatte kann die Ringbreite auch lokal wesentlich vergrößert werden. Außerdem gelingt es, durch lokale Befeuchtung das Schwärmen auszulösen.

Die Annahme, daß Hunger und Übervölkerung die Ursachen für das Ausschwärmen und die Ringbildung durch Proteusbazillen darstellen, muß abgelehnt werden. Es ergibt sich einmal, daß in Plattenserien mit abnehmendem Nährstoffgehalt die Ringbreiten kontinuierlich kleiner werden. Außerdem geht die Vermehrung im Bereich eines Bakterienringes noch weiter, auch wenn von diesem Ring schon eine neue Schwärmzone ausgeht.

Es findet sich kein Grund zur Annahme, daß das rhythmische Schwärmen durch eine endogen bedingte Lebensperiodik hervorgerufen wird. Es wird vielmehr im Gegenteil zur Erklärung angenommen, daß die in dem kolloiden Milieu des Agarnährbodens durch die Stoffwechselumsetzungen der aufgebrachten Proteusbazillen entstehenden Anreicherungs- und Verarmungszonen im Sinne des Liesegang'schen Phänomens den Gestaltwandel zwischen Kurzstäbchen und Schwärmfäden und die Ringbildung bedingen.

Aus dem Institut für experimentelle Therapie „Emil von Behring", Marburg/Lahn.

Über Ringbildung beim Bakterienwachstum.

Von Hans Schmidt (Marburg/Lahn).

(Eingegangen am 28. September 1939)

Ringphänomene beim Wachstum von Mikroorganismen, aber auch von höheren Pilzen, z. B. als sog. Hexenringe, sind schon lange bekannt. Man hat zur Erklärung von Ringbildungen beim Wachstum von Schimmelpilzen den Einfluß der wechselnden Tag- und Nachtbelichtung herangezogen, aber damit sicher nicht die eigentliche Ursache gefunden. Auch heute vermögen wir darüber nur Vermutungen zu äußern.

Jedem Bakteriologen ist die sich in der Praxis oft unangenehm auswirkende Schwärmfähigkeit der Proteusbazillen bekannt. In erstaunlich kurzer Zeit vermögen diese Bazillen, die auf Grund zahlreicher Geißeln sehr beweglich sind, eine Agarplatte mit einem dünnen Hauch zu überziehen. In den meisten Fällen kommt es dabei nicht zu einer deutlichen Ringbildung. Es scheint jedoch, daß gewisse Proteusstämme besonders leicht dieses Wachstumphänomen zeigen. Eine solche zufällige Beobachtung gab Veranlassung, diese Ringbildung näher zu untersuchen.

Ein Gehalt des Agarnährbodens an Zucker scheint die Ringbildung zu beeinflußen. So war sie besonders ausgeprägt bei 2 Proz. Saccharose, Laktose und Maltose, während gleiche Mengen von Dextrose oder Lävulose zwar auch eine Ringbildung zustande kommen ließen, doch waren die Ringe sehr viel enger, z. B. in Abständen von 1, 3, 5, 7 gegenüber 2, 8, 18, 27 mm bei Saccharose. Die Zahlen bedeuten die vom Zentrum aus gemessenen Radien. Es ist aber wahrscheinlich, daß die Weite der Ringe von anderen Faktoren zum mindesten weitgehend mitbedingt ist, unter denen die Homogenität des Agars beim Gießen der Platten eine wesentliche Rolle spielen mag. Ohne ersichtliche Ursache ist nämlich die Ringbildung sehr exzentrisch, und öfters entstehen, allerdings unter Wahrung der gleichen Periodizität, Ausbuchtungen und unregelmäßige Zacken. Steigert man den Gehalt z. B. an Saccharose von 0 bis 8 Proz., so ist zwischen der Ringbreite und dem Zuckergehalt keine Beziehung festzustellen. Innerhalb enger Grenzen bleibt das Bild das gleiche. Z. B. zeigte die Patte ohne Zucker 5, 12, 19, 27, 34 mm und mit 4 Proz. Saccharose: 5, 12, 20, 28, 36 mm.

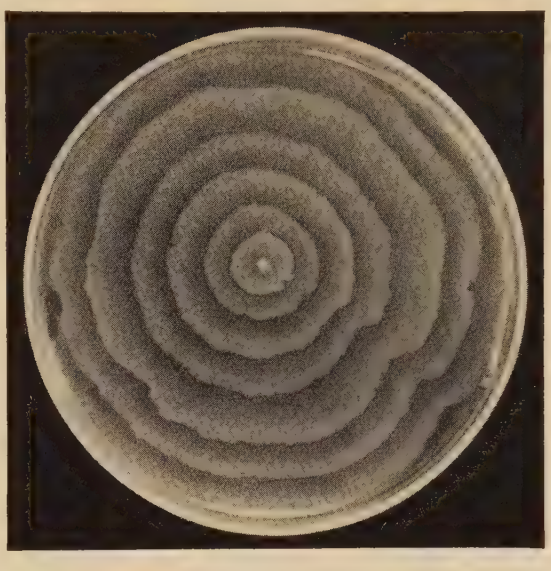


Fig. 1

Die hier wiedergegebene Figur eines vom Zentrum der Platte ausgegangenen Wachstums von Proteusbazillen zeigt deutlich die Ringbildung. Man hat den Eindruck, daß peripherwärts der Ring eine Verdickung aufweist, so, als hätte ein die Ausbreitung hemmender Einfluß eine Zeitlang eingewirkt. Die Annahme von Hemmungsstoffen, die sich beim Wachstum bilden und sich lokal anhäufen, bis eine neue Generation die Hemmung überwindet, ist jedoch nicht erwiesen. Sie ist aber als Erklärung wahrscheinlicher als die Annahme einer in bestimmten zeitlichen Perioden erfolgenden, plötzlich verstärkt einsetzenden Vermehrung durch Zellteilung. Und somit dürfte auch dieses Ringphänomen bakteriellen Wachstums im Grunde auf Diffusionsvorgängen beruhen und nur einen besonderen Fall von dem in der Welt als Liesegang'sche Ringe bekannten Phänomen darstellen.

Aus dem Staatlichen Materialprüfungsamt, Berlin-Dahlem.

Über Runge-Bilder und Liesegang-Ringe auf Filtrierpapier.

Von Eugen Deiß (Berlin). (Eingegangen am 4. September 1939)

A. Rungebilder und ihre Entstehungsweise.

Einleitung.

Von dem bekannten Chemiker und Entdecker zahlreicher chemischer Grundstoffe des Steinkohlenteers und der Pflanzen F. F. Runge wurde im Jahre 1855 eine höchst eigenartige Sammlung von auf ungeleimtem Papier erzeugten chemischen Bildern herausgegeben, die unter dem Titel „Der Bildungstrieb der Stoffe" erschienen[1]).

Über die Vorgänge, die zur Entstehung dieser Bilder führen, ist bisher nur wenig bekannt geworden. Beachtung gefunden haben die Bilder vor allem in Arbeiten über die von R. E. Liesegang[2]) aufgefundenen eigenartigen rhythmischen Erscheinungen, die unter ähnlichen äußeren Versuchsbedingungen auftreten, wie sie auch für die Runge-Bilder erforderlich sind, nur daß sich Runge-Bilder und Liesegang-Ringe in verschiedenen Medien abspielen. Gleichwohl läßt sich ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen beiden Arten von Erscheinungen aus der Form der Bilder nicht erkennen.

Nach Untersuchungen von R. E. Liesegang[3]) ist für das Zustandekommen der Runge-Bilder hauptsächlich Kapillarwirkung anzunehmen, für die von Liesegang beschriebenen rhythmischen Erscheinungen jedoch Diffusion.

Erwähnt sind die Runge-Bilder noch in den Arbeiten von E. S. Hedges[4]), G. Kränzlein[5]) und in dem übrigens sehr verdienstvollen Runge-Buch von B. Anft[6]), ohne daß aber auf das Entstehen der Bilder irgendwie näher eingegangen werden konnte.

Nachdem ich mich schon längere Zeit mit den Runge-Bildern beschäftigt hatte, stellte ich vor einigen Jahren (1936) eine Reihe einfacher und komplizierter, nach Runge's Arbeitsweise hergestellter Bilder zusammen, die ich meinem Kollegen im Amt, Prof. Dr. ing. e. h. O. Bauer als Widmung zum 60. Geburtstag überreichte.

Der Sammlung ist eine Beschreibung der Erscheinungen beigegeben; sie enthält außerdem Angaben über das Entstehen der Bilder und über die Hauptelemente, aus denen sie sich aufbauen. Als solche werden die Verdrängungs- und Ablagerungsfiguren bezeichnet.

Eine Veröffentlichung der Ergebnisse dieser Arbeit ist bisher unterblieben; da hier auf die Ergebnisse dieser Arbeit nicht verzichtet werden kann, sollen im folgenden die wesentlichen Teile mit übernommen und durch weitere neue Beobachtungen ergänzt werden.

Bevorzugung der Mangan- und Chrombilder.

Bei der verwirrenden Fülle von Einzelerscheinungen, die sich zunächst bei der Betrachtung des Runge'schen Bildmaterials aufdrängen, ist es nicht möglich, alles in einem Zuge zu erfassen; ich mußte mich darauf beschränken, einige wenige Bilder von allgemeiner Wichtigkeit herauszugreifen und an ihnen die elementaren Vorgänge aufzuzeigen. Das Vorhandensein solcher Teilvorgänge läßt sich unschwer auch an anderen, hier nicht weiter berührten Runge-Bildern erkennen. Als besonders lehrreich erschienen mir die Bilder, die mit Hilfe der Reaktion Mangan(II)salz-Chromat erhalten werden. Außerdem hat sich gezeigt, daß bei den Bildern dieser Art — unter bestimmten Arbeitsbedingungen — Liesegang'sche Ringe entstehen.

Auch Runge hat in seinen Bildern diese Reaktion verwendet, ohne jedoch auf die Bedingungen gestoßen zu sein, unter denen Ringe entstehen.

Daraus rechtfertigt sich wohl die bevorzugte Behandlung der Mangan- und Chrombilder.

Einfluß des Papiers auf die Gestaltung der Bilder.

Wenn es in manchen Fällen nicht gelingt, mit den heute zur Verfügung stehenden Mitteln (Papier und Lösungen) die gleiche Schärfe und Form der von Runge erzielten Bilder zu re-

---

[1]) Friedlieb Ferdinand Runge, Der Bildungstrieb der Stoffe (Oranienburg 1855).

[2]) R. E. Liesegang, Photograph. Arch. **1896**, 281.

[3]) R. L. Liesegang, Beiträge zu einer Kolloidchemie des Lebens, 2. Aufl. (Dresden 1922), 25; Technologie und Chemie der Papier- und Zellstoffabrikation **29**, 43 (1932).

[4]) E. S. Hedges und J. E. Myers, The problems of physico-chemical periodicity (London 1926), 21; E. S. Hedges, Liesegang-Rings (London 1932), 12. Daselbst Literaturzusammenstellung (482 Zitate).

[5]) G. Kränzlein, Zum 100jährigen Gedächtnis der Arbeiten von F. F. Runge, Angew. Chem. **48**, 1 (1935).

[6]) B. Anft, F. F. Runge, Sein Leben und sein Werk (Berlin 1937), 99.

produzieren, so liegt dies zum Teil daran, daß das von Runge verwendete ungeleimte Papier heute im Handel nicht zu erhalten ist; Runge selbst hat keine näheren Angaben über die Herkunft des Papieres gemacht. Unsere zur Zeit im Handel befindlichen Filtrierpapiere geben im allgemeinen nicht so gleichmäßige und klare Bilder, wie dies die Runge'schen Bilder aufweisen. Am besten eignet sich schwedisches Filtrierpapier in Bogen von J. H. Munktell, womit die Mehrzahl der Bilder hergestellt sind.

I. Der Bericht Runge's.

Seiner Veröffentlichung über den „Bildungstrieb der Stoffe" hat Runge eine Beschreibung der Bilder und ihrer Herstellung beigefügt; jedoch erst in den „Schlußbemerkungen" äußert er sich darüber, wie er den Titel verstanden wissen will. Er schreibt unter 5 und 6 der „Schlußbemerkungen:

„5. Wirklich fertige Farben gebraucht man zu diesen Bildern nicht. Der Bildungstrieb malt in seiner Art nicht nur besser als irgendein Maler malen kann, sondern er macht sich auch die Farben selbst, daher die wunderbaren, oft ganz unnachahmlichen Farbentöne, eben weil dem Maler die Farben dazu fehlen. Die Entstehung des Bildes fällt also mit der Entstehung der Farbe zusammen oder umgekehrt; indem sich die Farbe, d. h. die gefärbte Verbindung aus den chemisch entgegengesetzten Stoffen bildet, gestaltet sich das Bild. Die chemische Wechselzersetzung der Stoffe muß also von bestimmten Bewegungen begleitet sein, die nach und nach als Bild zur Ruhe kommen, aber erst ganz aufhören, wenn alles trocken geworden; man kann sagen, das noch nasse Bild lebt noch, weil es (wenigstens am Rande) noch wächst.

6. Nach allem glaube ich nun, die Behauptung aussprechen zu dürfen, daß bei der Gestaltung dieser Bilder eine neue, bisher unbekannt gewesene Kraft tätig ist. Sie hat mit Magnetismus, Elektrizität, Galvanismus nichts gemein. Sie wird nicht durch ein Äußeres erregt oder angefacht, sondern wohnt den Stoffen ursprünglich inne und zeigt sich wirksam, wenn diese sich in ihren chemischen Gegensätzen ausgleichen, d. h. durch Wahlanziehung oder -abstoßung verbinden und trennen. Ich nenne diese Kraft „Bildungstrieb" und betrachte sie als Vorbild der in den Pflanzen und Tieren tätigen Lebenskraft."

Die Bilder finden zwar in den Veröffentlichungen einzelner Forscher Erwähnung, sind auch älteren Fachgenossen noch bekannt; in den Bibliotheken verwahrt man das „chemische Bilderbuch" Runge's als einzigartiges Schaustück, das trotz aller Sorgfalt dem allmählichen Zerfall entgegengeht (Verwendung von Ferrisulfat in zahlreichen Bildern). Merkwürdigerweise ist bisher von keiner Seite der Versuch unternommen worden, die bei der Entstehung der Bilder sich abspielenden Vorgänge aufzuklären, während über die viel später entdeckten Liesegang'schen Ringe, deren Zustandekommen sich vielleicht nach ähnlichen Gesetzen vollzieht wie das der Runge'schen Bilder, bereits eine ansehnliche Literatur entstanden ist. Vgl. z. B. in E. S. Hedges, Liesegang-Rings (4), S. 99ff.

Im folgenden wird über die Ergebnisse von Versuchen berichtet, die verwickelt erscheinenden Vorgänge beim Entstehen der Runge-Bilder auf möglichst einfache zurückzuführen. Die Versuche sind in abendlichen Mußestunden bereits vor längerer Zeit ausgeführt worden und haben Gelegenheit zu viel anregender Unterhaltung gegeben.

a) Die Arbeitsweise. Zunächst sei festgestellt, welche Bedingungen nach Runge zu erfüllen sind, um die Formen seiner Bilder zu erzielen; sieht man von absichtlichen Zwischenzusätzen ab (wie z. B. 3 Tropfen Ammoniumphosphatlösung oder andere), die für das Entstehen des Bildes selbst nicht von grundsätzlicher Bedeutung sind, und die Runge vorschreibt, um besonders kunstvolle Formen zu erzielen, so ergeben sich für die meisten der von Runge gezeigten Bilder zwei zeitlich getrennte Arbeitsgänge:

1. Tränkung des Papiers. Ein horizontal gelegtes Stück Filtrierpapier (etwa 15×15 cm) wird mit einer Salzlösung A durch tropfenweises Aufgeben und Einsaugenlassen getränkt; nach dem Aufsaugen der Flüssigkeit läßt man das Papierblatt an der Luft trocknen (was etwa 3 Stunden in Anspruch nimmt).

2. Erzeugung des Bildes. Auf das nach 1. imprägnierte und getrocknete Papier wird eine zweite Flüssigkeit, Lösung B, ebenfalls tropfenweise aufgegeben, und zwar werden die Tropfen immer an ein und derselben Stelle des Papieres aufgesetzt; mit dem Aufgeben neuer Lösung wartet man jedesmal, bis die vorhergehenden Tropfen vom Papier aufgesaugt sind.

Bemerkung. Die Arbeitsweise Runge's besteht somit grundsätzlich darin, daß auf einem mit Salzen getränkten und getrockneten Papier durch Auftropfen einer Flüssigkeit (der B-Lösung) das Bild erzeugt wird.

Wollte man zu einem Bild einfach durch gleichzeitiges Auftropfen zweier Flüssigkeiten gelangen, die miteinander unter Bildung eines Niederschlages oder einer Färbung reagieren, so würde dies in den meisten Fällen zu einem Mißerfolg führen.

Fig. 1 zeigt das Ergebnis der Wirkung einer Kaliumchromatlösung (10 g zu 100 ccm gelöst) und einer Mangansulfatlösung (10 g kristallisiertes Salz zu 100 ccm gelöst), die unmittelbar nach-

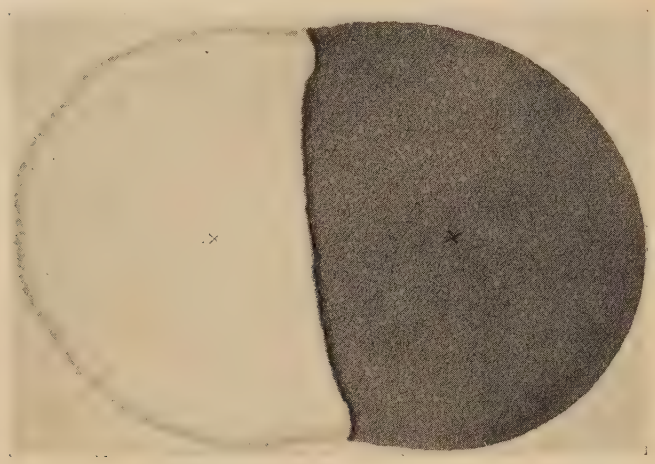


Fig. 1. Zwei unter Kapillardruck gegeneinander fließende Lösungen ergeben kein „Runge"-Bild.
A-Lösung: $MnSO_4$ (12 g kristall. Salz zu 100 ccm gelöst).
B-Lösung: K_2CrO_4 (15 g zu 100 ccm gelöst).
× Auftropfstellen.

einander an zwei mit × bezeichneten Punkten auf Filtrierpapier aufgetropft worden sind. Das Auftropfen der gleichen Lösung auf die gleiche Stelle geschieht so lange, bis die sich ausbreitenden Flüssigkeiten aufeinandertreffen.

Der Erfolg ist, daß die beiden reagierenden Stoffe an der Berührungsstelle nur eine sehr dünne Linie Reaktionsprodukt ergeben, jedoch nicht zu einem Runge'schen Bild führen. Erst beim Trocknenlassen verbreitert sich die feine braune Reaktionslinie ein wenig zu einem schmalen braunen Band. Die gegeneinander gerichteten Kapillarkräfte beider Lösungen führen nicht zu einer Durchdringung, sie führen die Flüssigkeiten vielmehr seitlich aneinander vorbei.

Ganz anders ist die Wirkung, wenn der eine Reaktionspartner als trockner Bestandteil im Papier verteilt enthalten ist, wie die weiter unten beschriebenen Bilder zeigen.

b) Art der Lösungen A und B. Zur Erzeugung der Bilder in dem Werk „Der Bildungstrieb der Stoffe" benutzte Runge mit Vorliebe die in Tabelle I angegebenen Lösungen. Die in Spalte 1 der Tabelle angegebenen Nummern (in runden Klammern) beziehen sich auf die Nummern im Werk Runge's.

Tabelle I.

Nr. der Bilder in Runge's Werk	Lösung A (zur Tränkung des Papiers)	Lösung B (zur Erzeugung des Bildes)
(1) (2) (3)	Eisen(III)sulfat	Kalium-Eisen(II)zyanid
(4) (5) (6) (7)	Kupfersulfat	Kalium-Eisen(II)zyanid
(8)	Eisen(III)sulfat + Kupfersulfat	Kalium-Eisen(II)zyanid
(9) (10)	Mangan(II)sulfat	Kaliumchromat
(11)	Mangan(II)sulfat	Kaliumbichromat
(18) (19)	Eisen(III)sulfat+Mangan(II)sulfat	Alkalisches Kalium-Eisen(III)zyanid

Durch chemische Umsetzung des im Papier enthaltenen Tränkungsstoffes A mit dem zur Erzeugung des Bildes benutzten Stoff B entstehen Farbkörper wie Berliner Blau, Kupfer-Eisen(II)zyanid, ein Gemisch beider, bzw. ein Gemisch von höheren Manganoxyden und höherem Chromoxyd, oder ein Gemisch von Turnbullsblau und höherem Manganoxyd.

Eine Ausnahme macht nur das Bild (11), bei dem eine chemische Umsetzung beim Zusammentreffen der Lösungen nicht in Erscheinung tritt; erst bei der Behandlung mit Ammoniakdampf oder beim Eintrocknen des mit Bichromatlösung betropften Mangansulfatpapiers bildet sich an den Stellen, an denen Bichromatlösung und Mangan(II)salzlösung sich vermischt haben, dunkelbraunes Umsetzungsprodukt. Es könnte hiernach scheinen, als ob für das Entstehen der meisten Runge-Bilder der Ablauf eines chemischen Umsetzungsvorganges nötig sei, wie dies auch von Runge in seiner Schlußbemerkung 5 angenommen wird. Bild (11) zeigt, daß diese Voraussetzung nicht in jedem Fall zutrifft.

Es entsteht also die Frage, ob es möglich ist, zu gewissen Formen zu gelangen, wie sie in den Runge-Bildern enthalten sind, wenn z. B. die A-Lösung und die B-Lösung so gewählt werden, daß während der Entstehung des Bildes eine chemische Umsetzung zwischen ihnen nicht stattfindet.

Da ohne Zweifel durch die chemische Umsetzung und die dabei sich bildenden Reaktionsstoffe die Vorgänge verwickelt und unübersichtlich werden, würde sich durch Ausschaltung der

chemischen Umsetzung das Entstehen einzelner Formen im Runge-Bild klarer erkennen lassen.

II. Die einfachste Form der Runge-Bilder. Verdrängung ohne gleichzeitige chemische Umsetzung.

Zu dieser gelangt man bei Verwendung einer etwa 10 — 15proz. Lösung eines beliebigen Salzes (Tränklösung A); nach dem Tränken läßt man das Papier in horizontaler Lage (auf eine Porzellanschale gelegt) trocknen. Als Erzeugerlösung B verwendet man eine etwa 3proz. oder noch verdünntere Salzlösung, die mit der A-Lösung keine chemische Umsetzung eingehen darf. Als Lösung B kann ferner destilliertes Wasser in Betracht kommen, wenn etwa die Wirkung salzfreier Flüssigkeit festgestellt werden soll.

Bei Verwendung farbloser Lösungen (z. B. von $MnSO_4$, $ZnSO_4$, Na_2SO_4, K_2SO_4) als Tränkungslösung A und als Erzeugerlösung B ist ohne weiteres nach Zufügung der B-Lösung in dem nassen Fleck ein Bild nicht zu erkennen; es hat den Anschein, als ob die B-Lösung sich völlig homogen in dem Papier ausgebreitet hätte. Bei geeigneter Wahl der Flüssigkeiten ist es indessen möglich, mit Hilfe einfacher chemischer Mittel den einen oder anderen Bestandteil der Lösungen nachträglich zu färben und auf diese Weise die Abgrenzung der Hauptbestandteile gegeneinander sichtbar zu machen, wie an den weiter unten beschriebenen Beispielen gezeigt werden soll.

Man sollte erwarten, daß beim Auftropfen der B-Lösung auf das mit A-Salz getränkte und getrocknete Papier sich eine neue A-Salzlösung A′ bildet, die von der sich ausbreitenden B-Lösung als konzentrisch größer werdender Ring vor sich hergeschoben wird, etwa in der Art wie dies Fig. 2 wiedergibt.

Je nach Art der verwendeten A- und B-Lösung weicht die Form der tatsächlich auftretenden Zwischenzone A′ (Fig. 1) von der Ringform mehr oder weniger stark ab, insofern als die innere Ringlinie weder ein Kreis noch eine Ellipse ist, sondern wellige Form mit tiefen Einbuchtungen aufweist; dementsprechend bildet auch die Peripherie der mit B-Lösung getränkten Innenfläche ebenfalls weder Kreis- noch Ellipsenlinie, sondern zeigt unregelmäßig gezackten Verlauf.

Man gewinnt den Eindruck, als ob die beim Inlösunggehen des A-Salzes entstehende konzentrierte Lösung sich örtlich zu zähen, schwer beweglichen Tropfen zusammenballe, die nur

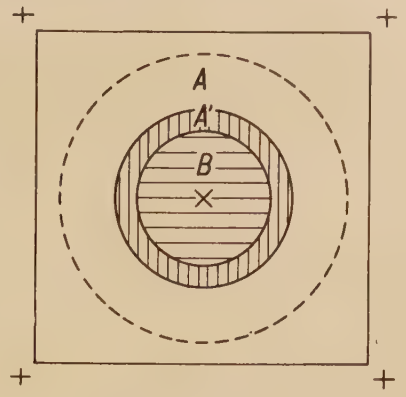


Fig. 2. Theoretisch vermuteter Verlauf der Salzverdrängung durch eine Flüssigkeit (B). Filtrierpapierstück getränkt mit A-Lösung (bis zur gestrichelten Kreislinie) und getrocknet. Aufbringen der B-Lösung bei ×.
× = Auftropfstelle für B-Lösung.
B = mit B-Lösung betropfte Fläche.
A′ = aus dem Papier aufgelöstes A-Salz umgibt den Tränkungsfleck B ringförmig.
A = mit B-Lösung nicht benetzte Fläche des Tränkungsfleckes A (trockene Außenzone).

langsam von vordringender B-Lösung weiterbefördert werden, während in den Räumen zwischen diesen Ansammlungen das Fließen der B-Lösung leichter vonstatten geht; die B-Lösung dringt hier tiefer in die A′-Zone ein. Zuweilen reichen die Spitzen der B-Lösung so tief in die A′-Zone hinein, daß die äußere Ringlinie, die meist annähernd kreisförmig oder elliptisch geformt ist, erreicht oder sogar durchbrochen wird.

In dieser Weise entstandene Bilder sind in den folgenden Figuren wiedergegeben.

Die zum Sichtbarmachen des Bildes (und besonders der Zwischenzone A′) benutzten Verfahren liefern bei Anwendung derselben Ausgangslösungen Bilder gleichartigen Charakters; die Art des Verfahrens spielt somit für die Form der beim Verdrängen der A′-Zone entstehenden inneren Abgrenzungslinie gegen die sich ausbreitende B-Lösung keine Rolle.

Arbeitsweise bei der Herstellung der Verdrängungsbilder. Auf die Mitte eines horizontal (auf eine Porzellanschale) gelegten Filtrierpapierstückes (etwa 16×16 cm) werden etwa 15 Tropfen A-Lösung gegeben, und zwar höchstens 3 bis 4 Tropfen auf einmal; die weiteren Tropfen werden nach völligem Einsaugen der vorherigen zugegeben. Das so behandelte Papier wird einige Stunden lang an der Luft getrocknet. (Meist genügen 3 bis 4 Stunden.)

Zur Erzeugung des Bildes wird auf das trokkene Blatt ebenfalls auf die Mitte tropfenweise B-Lösung gegeben; anfänglich gibt man jedesmal

nur einen Tropfen zu und wartet vor Aufgeben weiterer Tropfen stets das Einsaugen des vorhergegangenen ab. Später kann man jedesmal zwei oder mehr Tropfen auf einmal aufgeben. Nachdem etwa 15 Tropfen der B-Lösung zugesetzt sind, wird das noch feuchte Blatt nach kurzer Pause einer geeigneten Behandlung unterworfen, um das entstandene Bild sichtbar zu machen.

a) Abdruckverfahren. Fig. 3. Als A-Lösung diente 10proz. Natriumsulfatlösung (10 g wasserfreies Na_2SO_4 zu 100 ccm gelöst), als B-Lösung destilliertes Wasser.

Das noch feuchte Blatt wird auf ein gleich großes, mit 2proz. Bleiazetatlösung durchfeuchtetes Stück Filtrierpapier gelegt und beide Stücke zwischen weichen Pappstücken durch eine Wäschemangel gedreht.

Das mit destilliertem Wasser behandelte Innenstück des Bildes nimmt dabei Bleisalz auf, während an den natriumsulfathaltigen Stellen Umsetzung zu Bleisulfat und Natriumazetat eintritt. Setzt man das Papier jetzt einer H_2S-Atmosphäre (Exsikkator) aus, so färbte sich das Innenstück, soweit es Bleisalzlösung aufnehmen konnte, schwarz bzw. dunkelbraun. Die zu Bleisulfat und Natriumazetat umgesetzten Stellen dagegen bleiben bei nicht zu lange anhaltender Behandlung mit H_2S weiß.

Das Bild zeigt die charakteristischen Formen, die das im trockenen Papier enthaltene Salz beim Verdrängen durch Wasser oder allgemeiner durch eine das Salz lösende Flüssigkeit annimmt.

Auch die folgenden in etwas anderer Weise erhaltenen Bilder geben die gleichen Formen wieder; diese Formen lassen sich in sämtlichen Runge-Bildern bei genauerer Betrachtung als ständig wiederkehrende Grundform nachweisen.

b) Verfahren mit anfärbbarer B-Lösung.

1. Verdünnte Bleiazetatlösung (2 g Bleiazetat zu 100 ccm gelöst).

Bei Verwendung von Natriumsulfat zur A-Lösung und bleisalzhaltiger B-Lösung gibt die H_2S-Behandlung ähnliche Bilder wie das Abdruckverfahren. Das mit Na_2SO_4 oder einem andern als A-Lösung benutzten Sulfat beim Zusammentreffen mit der bleisalzhaltigen B-Lösung entstehende schwerlösliche $PbSO_4$ macht sich dabei nicht störend bemerkbar. Die Grenzlinie zwischen A′-Zone und B-Lösung ist durchaus gleichartig mit der nach Verfahren a) erhaltenen, so daß sich die Wiedergabe erübrigt. Gleichartige Bilder entstehen ferner, wenn als A-Lösung etwa 10proz. Lösungen von $MnSO_4$ oder $CoSO_4$ verwendet werden.

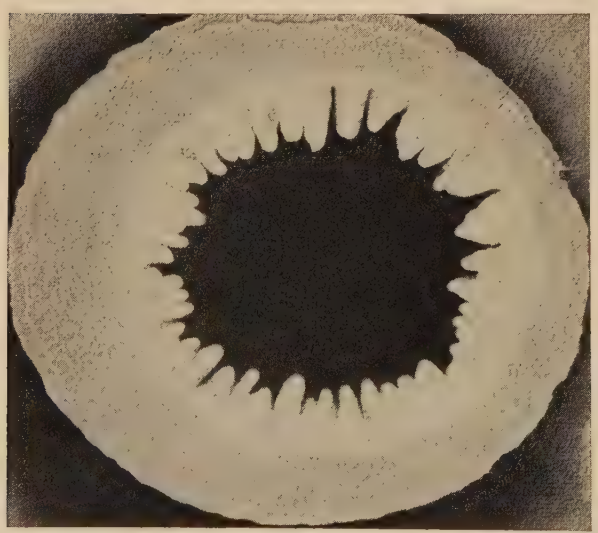


Fig. 3. Abdruckverfahren zur Sichtbarmachung der A′-Zone.
A-Lösung: Na_2SO_4-Lösung (10 g wasserfreies Salz zu 100 ccm gelöst).
B-Lösung: Destilliertes Wasser.
Nach Einsaugen der B-Lösung noch feucht über H_2S-Wasser kurze Zeit liegen gelassen.

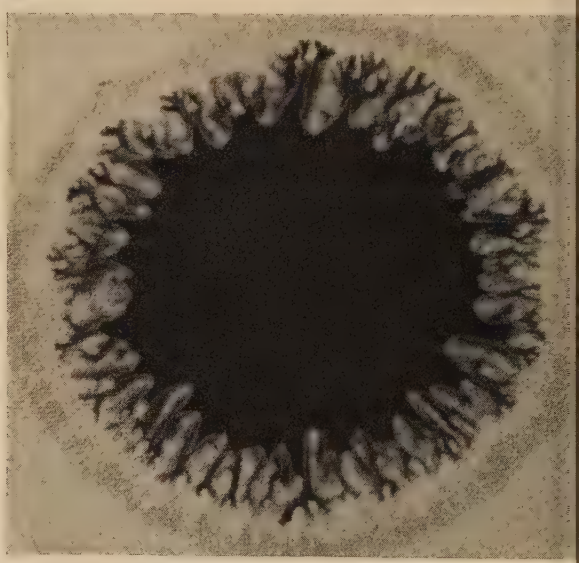


Fig. 4. Verdrängen mit $MnSO_4$-Lösung.
A-Lösung: $ZnSO_4$ (20 g kristallisiertes Salz zu 100 ccm gelöst).
B-Lösung: $MnSO_4$ (3 g kristallisiertes Salz zu 100 ccm gelöst).
Nach Einsaugen der B-Lösung noch feucht mit NH_3 behandelt.

2. Verdünnte $MnSO_4$-Lösung (3 g kristallisierte $MnSO_4 + 4$ aq zu 100 ccm gelöst).

Ebensolche Bilder wie mit Bleiazetatlösung lassen sich auch mit $MnSO_4$-Lösung erzeugen, wenn das Papierstück zum Schluß in eine NH_3-Atmosphäre gebracht wird, die mit Mn-Lösung getränkten Stellen des Papiers nehmen dann dunkelbraune Färbung an.

Verwendet man als A-Lösung eine Zinksulfatlösung (20 g kristallisiertes Zinksulfat zu 100 ccm gelöst), so ergeben sich nach der NH_3-Behandlung wiederum die üblichen Verdrängungsfiguren. Indessen ist in der A′-Zone eine neue Erscheinung zu beobachten: die A′-Zone ist von zahlreichen, nach der Außenseite zu geweihartig verästelten Äderungen durchzogen, die wahrscheinlich auf eine Eindiffusion von Mangansalz in die konzentrierte Zinksulfatlösung der A′-Zone zurückzuführen sind (Fig. 4). Die Zusammenballungen von konzentrierter Zinksulfatlösung in der A′-Zone scheinen hiernach nicht aus gleichmäßig konzentrierter Lösung zu bestehen, vielmehr örtlich verschieden konzentriert zu sein, was auch aus anderen Bildern zu entnehmen ist.

Andere anfärbbare B-Lösungen, wie sie z. B. mit Eisen(II)sulfat, Fe(III)sulfat, Cr(III)sulfat und anderen Verbindungen erhalten werden, geben durchweg ähnliche Verdrängungsbilder.

Fig. 5. Verdrängen mit H_2O.
A-Lösung: $MnSO_4$ (12 g kristallisiertes Salz zu 100 ccm gelöst).
B-Lösung: H_2O.
$^1/_2$ Minute nach Einsaugen der B-Lösung NH_3-Behandlung.

c) Verfahren mit anfärbbarer A-Lösung.

1. Mangan(II)sulfatlösung (12 g $MnSO_4$, 4 aq zu 100 ccm gelöst).

Das mit Mn(II)sulfatlösung getränkte und getrocknete Papier wurde mit destilliertem Wasser betropft (Runge's Arbeitsweise). 5 Minuten nach Einsaugen des Wassers (nachdem das Fließen zum Stillstand gekommen ist) wurde das Papier im Exsikkator in NH_3-haltige Luft gelegt. Dabei entstand ein den bisherigen Verdrängungsbildern ähnliches Bild.

Ein zweites, in gleicher Weise vorbehandeltes Papier wurde gleich nach Einsaugen des Wassers (B-Lösung) für kurze Zeit in NH_3-haltige Luft gebracht; dabei entstand Fig. 5.

Demnach fallen die Verdrängungsfiguren verschieden aus, je nachdem sie ganz kurz nach Aufhören der Zufuhr an B-Lösung mit NH_3 fixiert werden oder vor dem Fixieren einige Zeit liegen bleiben. Die zahlreichen Einzelzungen in Fig. 5, die aus konzentrierter $MnSO_4$-Lösung bestehen, fließen beim Liegenlassen mit nachlassendem Kapillardruck des aufgetropften Wassers zu größeren Gruppen zusammen.

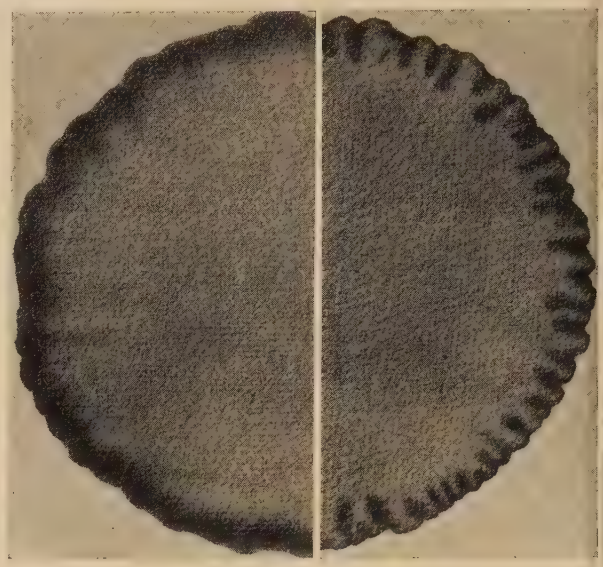
Verbleib des nach Art des Verfahrens b1 gebildeten $PbSO_4$. Mit Hilfe dieser Fixiermittel ist man auch imstande, das bei der Umsetzung einer als A-Lösung dienenden $MnSO_4$-Lösung mit der B-Lösung (Bleiazetat 2proz.) entstehende $PbSO_4$ nachzuweisen. Nach Einsaugen der B-Lösung bringt man das Papier erst in H_2S-haltige Luft, wobei sich die mit B-Lösung getränkte Innenfläche schwärzt und dann in NH_3-haltige Luft, in der sich die noch feuchte, $MnSO_4$-haltige A′-Zone (samt der trockenen Mn-Zone) braun färbt. Als weiße Zwischenschicht hebt sich das weißbleibende $PbSO_4$ scharf von den beiden dunkelgefärbten Zonen ab (Fig. 6).

Ähnliche Verdrängungsfiguren wie mit Mn(II)-sulfat werden mit Fe(II)sulfat als A-Lösung erhalten, bei nachfolgender Behandlung mit NH_3-haltiger Luft.

2. Chrom(III)sulfatlösung (15 g Cr(III)-sulfat zu 100 ccm gelöst).

α) Salz-Anreicherungen beim Trocknen des Tränkungsflecks. Beim Tränken des Papiers durch Auftropfen gefärbter Salzlösungen zeigt sich, daß das Ausbreiten des Salzes nicht homogen über die ganze benetzte Papierfläche vor sich geht. Ein mit Chrom(III)sulfatlösung erzeugter Tränkungsfleck zeigt nach dem Trocknen bei der Behandlung mit NH_3 einen breiten dunkleren Rand, der auf eine Cr-Salzanreicherung zurückzuführen ist (Fig. 7a). Da ein solcher Rand

Fig. 6. Verdrängen mit Pb-Azetat.
A-Lösung: $MnSO_4 + K_2SO_4$ (12 g kristallisiertes $MnSO_4 + 10$ g K_2SO_4 zu 100 ccm gelöst).
B-Lösung: Pb-Azetat (2 g kristallisiertes Salz zu 100 ccm gelöst). Nach Einsaugen der B-Lösung H_2S-Behandlung und daran anschließend NH_3-Behandlung. $PbSO_4$-Schicht scharf hervortretend.



a b
Fig. 7. Salzanreicherung am Rande des Tränkungsflecks. Lösung: Cr(III)sulfat.
a) NH_3-Behandlung nach 3stündigem Trocknen.
b) NH_3-Behandlung sofort nach Einsaugen der Lösung.

auch mit zahlreichen anderen Salzlösungen entsteht, ist zu vermuten, daß die Front der vordringenden Flüssigkeit infolge der Quellung (Wasseraufnahme) des Papieres Wasser verliert und daher konzentrierter wird.

Indessen gibt die Fig. 7a noch nicht das richtige Bild von dem Vordringen des angereicherten Randes. Behandelt man das Papierblatt kurze Zeit nach dem Einsaugen der Cr(III)-sulfatlösung mit NH_3-Dampf, so kommt auch hier ein Bild zustande, wie es für die Verdrängung salzreicher Lösungen kennzeichnend ist (Fig. 7b).

β) Cr(III)sulfat als A-Lösung. Beim Verdrängen von Chrom(III)sulfat aus einem damit getränkten Filtrierpapier mit Wasser entstehen stark zerklüftete Verdrängungsfiguren, wenn man sofort nach dem Aufsaugen des Wassers mit gasförmigem Ammoniak fixiert (Fig. 8). Die äußere Begrenzung der A′-Zone wird durch blumenkohlähnliche Auftreibungen gebildet.

Läßt man nach dem Aufsaugen des Wassers das Bild an der Luft eintrocknen, so verschwinden die Zerklüftungen und die Auftreibungen des A′-Zonenrandes, wie Fig. 9 zeigt. Verwendet man statt Wasser eine Lösung von Ammoniumphosphat (15 g zu 100 ccm gelöst) als B-Lösung, so entstehen noch stärker zerklüftete Verdrängungsfiguren und der Rand der A_1-Zone erhält noch ausgeprägtere Zeichnungen. Man hat es hier indessen bereits mit der Bildung eines kolloiden Körpers (Chrom(III)phosphat) von grüner Farbe zu tun.

Fig. 8. Verdrängen mit H_2O.
A-Lösung: Cr(III)sulfat (15 g trockenes Salz zu 100 ccm gelöst). B-Lösung: H_2O.
Sofort nach Einsaugen der B-Lösung NH_3-Behandlung.

Zur gleichen Gruppe zählt das folgende bereits in Runge's Werk (Fig. 11) enthaltene Bild, das mit Mangan(II)sulfat und Kaliumbichromat erhalten wird.

Fig. 9. Verdrängen mit H_2O.
A-Lösung: Cr(III)sulfat (15 g trockenes Salz zu 100 ccm gelöst).
B-Lösung: H_2O.
1 Stunde nach Einsaugen der B-Lösung NH_3-Behandlung.

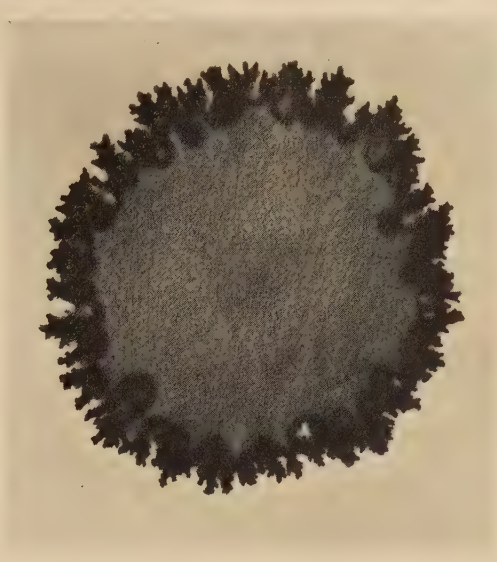


Fig. 10. Verdrängen von $MnSO_4$ durch $K_2Cr_2O_7$-Lösung.
A-Lösung: $MnSO_4$ (15 g kristallisiertes Salz zu 100 ccm gelöst).
B-Lösung: $K_2Cr_2O_7$ (10 g $K_2Cr_2O_7$ zu 100 ccm gelöst).
Nach langsamem Trocknen NH_3-Behandlung.

Die beiden Lösungen vermischen sich ohne erkennbare Umsetzung.

3. Mangan(II)sulfatlösung (15 g kristallis. $MnSO_4$, 4 aq zu 100 ccm gelöst) als A-Lösung; Kaliumbichromatlösung (10 g zu 100 ccm gelöst) als B-Lösung.

Im nassen Zustand ist kein Bild erkennbar; Runge machte das Bild sichtbar, indem er das Papier nach Einsaugen der Bichromatlösung der allmählichen Wirkung von Ammoniakdunst aussetzte. An den Stellen, wo beide Lösungen sich berührten oder vermischten, trat Umsetzung zu dunkelbraunem Niederschlag ($MnO_2 + CrO_2$) ein.

War das Papierblatt vor der Behandlung mit NH_3 an der Luft getrocknet worden, so zeigt das Bild (Fig. 10) grob gezackten Außenrand; nach innen zu bilden kreisförmig gerundete Bögen die Begrenzung der B-Lösung.

Behandelt man dagegen das frisch entwickelte Bild sogleich mit Ammoniakdampf, so fallen die Verdrängungsfiguren zahlreicher und schmäler aus und der äußere Rand ist durch zahlreiche feine Zacken zerklüftet.

4. Ergebnis. Aus den Bildern ist zu erkennen, daß beim Verdrängen des in einem saugfähigen Papier eingetrockneten Salzes (Imprägnierung) durch Wasser oder eine wässerige Salzlösung die sich bildende Salzlösung im allgemeinen nicht in Form eines mehr oder weniger breiten Rings, wie vielleicht theoretisch angenommen werden könnte, vor der nachdrückenden Lösung hergeschoben wird; vielmehr teilt sich die vorausgeschobene, frisch entstandene Salzlösung in einzelne, nebeneinanderliegende Tropfenabschnitte auf, die, jeder für sich, ihren Weg nach der Peripherie nehmen. An der Peripherie hängen die Tropfen miteinander zusammen.

III. Anwendung von Fällungsreaktionen für Runge-Bilder.

Bei den bisher dargestellten Bildern hat sich eine chemische Umsetzung der in den beiden Lösungen enthaltenen Hauptstoffe nicht als notwendig herausgestellt, um die kennzeichnenden Formen der Verdrängungsfiguren hervorzurufen. Auch mit Lösungen, die unter Abscheidung eines Niederschlages miteinander reagieren, können ganz ähnliche Verdrängungsfiguren erhalten werden, vorausgesetzt, daß der entstehende Niederschlag nicht das kapillare Vordringen der B-Lösung hindert oder gänzlich unterbindet.

Gallertige oder flockige Fällungen, wie $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Zn(OH)_3$, ferner käsige Ausscheidungen von AgCl, AgBr und solche ähnlicher Art verstopfen bei ihrem Entstehen im Papier die Poren derart, daß ein kapillares Fließen nicht möglich ist. Lösungen, die zu solchen Niederschlägen führen, scheiden

von vornherein für die Herstellung von Runge-Bildern aus.

Feinpulverige Niederschläge wie $BaSO_4$, $PbSO_4$ stören das Entstehen von Verdrängungsfiguren nicht, so lange die Lösungen nicht zu konzentriert sind und das kapillare Fließen nicht behindert wird. Derartige Niederschläge werden von nachfolgender Lösung solange fortgeschwemmt, bis sie vor ein sie aufhaltendes Hindernis stoßen (vgl. z. B. $PbSO_4$ in Fig. 6). An der Entstehung der Verdrängungsfiguren haben solche feinpulverigen Niederschläge nur untergeordneten Anteil.

Von wesentlich anderer Art sind dagegen Niederschläge, die sich beim Zusammentreffen der beiden Lösungen nicht sofort, sondern allmählich bilden, sowie solche, die in der nachfließenden Flüssigkeit ganz oder teilweise in Lösung gehen und daraus später unter veränderten Bedingungen von neuem ausfallen.

Die von Runge in seinem Werk „Bildungstrieb der Stoffe" verwendeten chemischen Reaktionen für die Herstellung der Bilder geben zum Teil Niederschläge, die diesen letzten Gruppen angehören.

Zur Herstellung der Bilder benutzte Runge hauptsächlich die in Tabelle I (S. 148) zusammengestellten 2 Gruppen von Stoffen; die eine Gruppe setzt sich aus Metallsalzen zusammen, die mit den Stoffen der zweiten, durch bestimmte Anionen gekennzeichnete Gruppe, geeignete Niederschläge liefern.

Die Reihe der als A-Salzlöungen brauchbaren Metallsalze der ersten Gruppe läßt sich übrigens noch durch Kobaltsulfat und Chrom(III)sulfat ergänzen, die ebenfalls charakteristische Runge-Bilder geben.

1. Mangansulfat und Natriumchromat. A-Lösung: 12 g $MnSO_4$ 4 aq zu 100 ccm gelöst; B-Lösung: 5 g Na_2CrO_4 kristallis. zu 100 ccm gelöst.

Beim Auftropfen der B-Lösung tritt keine merkliche Umsetzung ein; der Rand der mit B-Lösung getränkten Fläche erscheint anfangs orange gefärbt und wird später zunehmend dunkler, zum Schluß, beim Trockenwerden, dunkelbraun. Man erkennt wieder die Verdrängungsfiguren, die nach der Innenseite zu von einem dunkelbraunen Saum umgeben sind. Das Bild gleicht sehr dem mit Kaliumbichromat (Fig. 10) erhaltenen.

Stärkere Natriumchromatlösung (15 g Na_2CrO_4 kristallis. zu 100 ccm gelöst) führt zu einer andern Erscheinung: die nach außen wandernden Verdrängungstropfen (A'-Lösung) hinterlassen einen Schweif von braunem Niederschlag, der um so dunkler ist, je näher er dem Rande zurückt. Zwischen den Tropfen führen gelbe Fließlinien tief in die A'-Zone hinein.

2. Mangansulfat und Kaliumchromat (Fig. 11). A-Lösung: $MnSO_4$ (12 g kristallis. Salz zu 100 ccm gelöst). B-Lösung: K_2CrO_4 (10 g zu 100 ccm gelöst).

Fig. 11. Verdrängen von Mangansalz mit neutraler Kaliumchromatlösung.
A-Lösung: $MnSO_4$ (12 g kristallisiertes Salz zu 100 ccm gelöst).
B-Lösung: K_2CrO_4 (10 g zu 100 ccm gelöst).

Der erste Tropfen B-Lösung gibt sofort Braunfärbung (im Gegensatz zum Na-Salz); beim Ausbreiten des Tropfens im Papier bildet sich eine gelbe Außenzone, in der nach Aufgeben des zweiten Tropfens B-Lösung ein Niederschlagskranz von braunen Ausscheidungen entsteht. Beim weiteren Aufgeben von B-Lösung nehmen die braunen Fällungen plötzlich hellrote Färbung an, ein dunkelbrauner Bestandteil wird ausgelaugt und es bleibt ein roter Niederschlag in der Mitte, und an der Stelle des ersten Niederschlagskranzes zurück; gleichzeitig entsteht weiter außerhalb ein neuer Kranz von braunen Ausscheidungen, der nach Zugabe weiterer B-Lösung wieder ausgelaugt wird. Die auf diese Weise mit jedem Aufbringen von B-Lösung entstehenden rhythmischen Ausscheidungen entsprechen den Vorgängen, die R. E. Liesegang als „äußeren Rhythmus" bezeichnet hat[3]).

Ein anderes Bild entsteht bei Verwendung etwas schwächerer $MnSO_4$-Lösung (12,5 g kristallis. Salz zu 100 ccm) und stärkerer

K_2CrO_4-Lösung (15proz.). Anfangs geht die Bildentwicklung wie beim ersten Bild vor sich; die hellroten Ringe nach den ersten Tropfen B-Lösung haben die bekannte Form der Verdrängungsfiguren. Sie sind beim Auslaugen der zuerst entstandenen dunkelbraunen Verdrängungsfiguren durch die nachfließende B-Lösung (K_2CrO_4) zurückgeblieben. Dieser Vorgang des Auslaugens wiederholt sich aber nicht mehr oft; das bei der Reaktion Cr(III)salz—K_2CrO_4 gebildete Umsetzungsprodukt scheidet sich beim Verdrängen der A'-Lösung auf beiden Seiten der wandernden Tropfen ab. Die dabei entstehenden dunklen Streifen bezeichnen so den Weg, den der verdrängte Lösungstropfen zur Peripherie genommen hat.

Dieser Vorgang des Abscheidens von Niederschlag zu beiden Seiten der verdrängten Tropfen ist vergleichbar mit der Entstehung der Seitenmoränen bei Gletschern. Diese Art der Ablagerung von Niederschlägen ist bei Runge-Bildern häufig zu beobachten.

Da später die Auslaugung des dunklen Bestandteils aus dem Umsetzungsprodukt nicht mehr stattzufinden scheint, behält das Bild in der Mitte die hellrote Zone, während der äußere Teil von nach außen strebenden, oft gebogenen, schräg stehenden und zuweilen federartig aufgespaltenen, dunklen Strichen erfüllt ist.

Fig. 12. Verdrängen von Cr(III)sulfat durch K_2CrO_4-Lösung.
Lösungen wie bei Fig. 11. Ausgeführt auf dickem Schleicher und Schüll-Filtrierpapier Nr. 591. Die B-Lösung wurde nicht wie bei Fig. 11 nacheinander zugegeben, sondern in jedem Fall eine Pause von 5 Minuten zwischen jeder Zugabe von B-Lösung eingeschaltet.

3. Chrom(III)sulfat und Kaliumchromat (Fig. 12). A-Lösung: $Cr_2(SO_4)_3$ (15 g trockenes Salz zu 100 ccm). B-Lösung: K_2CrO_4 (10 g zu 100 ccm gelöst).

Die Entwicklung des Bildes geht im wesentlichen ähnlich vor sich wie bei der vorhergehend beschriebenen Fig. 11; die Abscheidung des braunroten CrO_2-Niederschlages als fest am Papier haftender Niederschlag findet etwas langsamer statt, und man kann daher zu verschiedenen Bildern gelangen, wenn man die B-Lösung ohne Pause zugibt, oder nach jeder Zugabe eine Pause von 5 bis 6 Minuten einschaltet oder aber ein dickes Filtrierpapier statt des gewöhnlichen dünnen anwendet und gleichzeitig die 5 Minutenpausen einhält. Im ersten Fall erhält man vorzugsweise die Ablagerungen zu beiden Seiten der verdrängten Salzlösungstropfen; im letzteren Fall entsteht ein Bild mit deutlichem „äußerem" Rhythmus, der den eingelegten Pausen entspricht (Fig. 12).

4. Ergebnis. Auch die Niederschläge, sofern ihnen Zeit zum Festsetzen bleibt, scheiden sich als Umrandungen der Verdrängungsfiguren im Runge-Bild ab; wird das Absetzen gestört, so können, ähnlich den Seitenmoränen bei Gletschern, seitliche Ablagerungen entstehen, die den Weg, den die verdrängten Flüssigkeitstropfen zurückgelegt haben, deutlich verfolgen lassen.

Niederschläge, die sich schwierig aus dem Papier auswaschen lassen, können ferner zu Ablagerungen hinter den abwandernden Verdrängungstropfen führen; sie bilden einen nach der Bildmitte spitz zulaufenden Schweif, an dem zuweilen rhythmische Verstärkungen und Abschwächungen zu erkennen sind, herrührend von der Tropfenfolge beim Aufgeben der B-Lösung (äußerer Rhythmus nach Liesegang).

IV. Zusammenfassung.

Als Hauptelemente der Runge-Bilder sind die Verdrängungsfiguren und die Niederschlagsfiguren zu bezeichnen.

Die Verdrängungsfiguren kommen dadurch zustande, daß das im Papier enthaltene Salz sich zu einer konzentrierten Flüssigkeit auflöst und diese durch kapillaren Druck verdrängt wird. Das Verdrängen der neugebildeten Salzlösung durch Kapillarkräfte geht nicht in der Weise vor sich, daß die Lösung als zusammenhängender Ring vor der sich ausbreitenden B-Lösung hergeschoben wird, sondern die Salzlösung wird durch die nachdrängende Flüssigkeit in zahlreiche Tropfenabschnitte zerlegt, die

einzeln verdrängt werden, aber an der Peripherie miteinander in Verbindung stehen.

Die Niederschlagsfiguren können das Bild der Verdrängungsfiguren annehmen, wenn ihnen die Zeit zum Festsetzen im Papier bleibt. Entsteht der Niederschlag, so lange die Flüssigkeit im Papier in Bewegung ist, so schlägt er sich an bestimmten Stellen nieder, z. B. als seitliche Ablagerungen der verdrängten Flüssigkeitstropfen, oder er lagert sich als zurückbleibender Schweif hinter den abwandernden Flüssigkeitstropfen ab.

Diffusionserscheinungen treten bei den Runge-Bildern nur in geringem Maße auf; sie sind in der Regel nach dem Aufhören des kapillaren Fließens, also nach dem Aufsaugen der letzten Tropfen B-Lösung noch nicht vorhanden. Sie erscheinen entweder während des Trocknens oder viel später im trockenen Bilde als mehr oder weniger zarte, verschwommene Ausblühungen oder Ausstrahlungen und können charakteristische Formen zeigen: z. B. federartig verzweigt, geweihartig verästelt, blumenblatt- oder grasähnlich versproßt, moosartig auslaufend u. dergl. Solche Formen treten häufig in der A'-Zone auf.

B. Liesegang-Ringe.

Als Liesegang-Ringe sind hier Ringbildungen auf Filtrierpapier bezeichnet, die beim kapillaren Fließen einer Flüssigkeit in vorbehandeltem Filtrierpapier entstehen, und die, ohne eines erkennbaren äußeren (periodischen) Anstoßes zu bedürfen, zu einer rhythmischen Ausscheidung chemischer Umsetzungsprodukte in Form konzentrisch angeordneter Ringe (bzw. Spiralen) führen. [Innerer Rhythmus nach Liesegang[3]).]

Da im allgemeinen beim kapillaren Fließen von Flüssigkeiten in Filtrierpapier Runge-Bilder[1]) entstehen, so konnte mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß unter den von Runge veröffentlichten Originalbildern sich bereits solche befinden, die einen Liesegang'schen Rhythmus aufweisen, um so mehr, als auf einzelnen Bildern eine mehrfach wiederkehrende Form von Abscheidungen auf einen gewissen Rhythmus hinzudeuten scheint. Schon von R. E. Liesegang[3]) sind die von Runge veröffentlichten Bilder auf das Vorkommen rhythmischer Erscheinungen durchgesehen worden; er konnte aber lediglich feststellen, daß die spärlichen Anzeichen an rhythmischen Erscheinungen in diesen Bildern auf ein periodisch erfolgendes Auftropfen der Lösung zurückzuführen waren, daß es sich hierbei also um äußeren Rhythmus handle. Erscheinungen eines inneren Rhythmus, der selbsttätig die periodische Auslösung der Abscheidungen besorgt, konnten nicht aufgefunden werden. Auch ich habe nachträglich verschiedene Originalwerke der Runge'schen Veröffentlichung durchgesehen und kann für die Runge'schen Bilder den Befund Liesegang's vollauf bestätigen.

Ein typischer Fall von äußerem Rhythmus ist übrigens in der Fig. 12 des vorhergehenden Abschnitts dieser Arbeit wiedergegeben; ähnliche Bilder sind in einzelnen Runge'schen Originalbildern zu finden.

So hat es nach den bisher vorliegenden Untersuchungen den Anschein, als ob Runge-Bilder und Liesegang-Ringe nicht miteinander vereinbar und daher nicht im selben Medium herstellbar wären, daß vielmehr beide ihre Eigenart in verschiedenen Medien äußerten.

Durch einen Zufall fand ich schon vor einer Reihe von Jahren, daß bei der Anwendung von Chromat und Mangansulfat für Runge-Bilder selbsttätig eine Gruppe von Ringen entsteht, die zweifellos auf einen inneren Rhythmus schließen ließ. Die Wiederholung des Versuches mit den gleichen Lösungen am folgenden Tage brachte jedoch eine Enttäuschung: die Ringe blieben aus, sie blieben auch nach wochenlangen Bemühungen, sie zu erhalten, aus, so daß schließlich die Versuche aufgegeben wurden. Im vorigen Jahre, während einer Periode von sonnigen Frühjahrstagen, versuchte ich von neuem, die Ringe zu erhalten und nun konnte ich die Reaktion mehrere Tage hintereinander mit bestem Erfolg durchführen, bis eine Schlechtwetterperiode einsetzte und wiederum alle Bemühungen, die Bilder mit Ringen zu erhalten, für längere Zeit vergeblich waren. Es war nunmehr klar, daß die mit der Schlechtwetterperiode verbundene hohe Luftfeuchtigkeit die Ursache des Versagens der Ringbildung sein mußte und die weiteren Versuche bestätigten dies immer von neuem. Bei einem Gehalt von mehr als 50 Proz. relativer Luftfeuchtigkeit war es nicht möglich, mit einiger Sicherheit gute Ringe zu erhalten; bestenfalls entstanden zwei oder drei Ringansätze und danach eine gleichmäßig gefärbte Fläche. Bei einer Luftfeuchtigkeit des Versuchsraumes von 70 Proz. ist keine Spur einer Ringbildung mehr zu erhalten; die Umsetzung zwischen Chromat und Mangansulfat im Papier gibt lediglich eine gleichmäßig hellgrau gefärbte Papierfläche, deren Färbung durch sehr feine und gleichmäßig im Papier verteilte dunkle

Körnchen hervorgerufen wird. Unter sonst gleichen Versuchsbedingungen, aber bei einer relativen Luftfeuchtigkeit um 50 Proz. entstehen gut ausgebildete Ringe in größerer Zahl. Vermutlich liegt die letzte Ursache für das Ausbleiben der Ringe in einer durch zu hohe Luftfeuchtigkeit verursachten Quellung der Papierfasern, wobei außer der Luftfeuchtigkeit, bei der sich der Vorgang abspielt, noch die Art und Menge der sonst noch anwesenden Salze und Umsetzungsprodukte eine Rolle spielen werden.

In Runge's Veröffentlichung[1]) befinden sich zwei Bilder, die unter Verwendung von $MnSO_4$-Lösung und (ammoniakalischem) Kaliumchromat hergestellt sind. Beim ersten (Nr. 9) wird $MnSO_4$ allein benutzt, beim zweiten (Nr. 10) ein Gemisch von Mangansulfat und Natriumsulfat, wie es bei der Chlordarstellung (aus $MnO_2 + 2\,NaCl + H_2SO_4$) nach Eindampfen der Rückstandslösung erhalten wird. Die Mn-Lösung wurde als erste auf das Papier gebracht und nach dem Trocknen das Chromat. Zu einer Ringbildung haben diese Versuche Runge's nicht geführt. Verfährt man jedoch umgekehrt, indem man erst (neutrales) K_2CrO_4 auf das Papier bringt und nach dem Trocknen das $MnSO_4$, so erhält man etwa vom 5. Tropfen $MnSO_4$-Lösung ab eine Serie von Ringen, allerdings nur unter der Voraussetzung, daß die Luftfeuchtigkeit im Versuchsraume nicht zu hoch ist.

I.

a) Die Herstellung der Ringbilder.

Die Arbeitsweise ist im wesentlichen die gleiche, wie sie schon Runge für die Mehrzahl seiner Bilder benutzte. Zu achten ist besonders auf die Einhaltung einer geringeren Luftfeuchtigkeit als 50 Proz. im Versuchsraum und Anwendung von nicht schärfer als etwa 3 Stunden an freier Luft getrockneter Kaliumchromatpapiere.

Ein Filtrierpapierstück (etwa 16×16 cm) wird auf eine flache Porzellanschale von 14 bis 15 cm Durchmesser gelegt und auf die Mitte des Papierstücks nacheinander 15 bis 20 Tropfen (anfangs 1 Tropfen, später 3 bis 4 Tropfen auf einmal) Kaliumchromatlösung (A-Lösung) aufgetropft; man wartet vor Zugabe der Tropfen jedesmal das Einsaugen der vorhergehenden Tropfen ab. Dann läßt man das Papier an der Luft trocknen, was in der Regel 3 Stunden in Anspruch nimmt. Nach dieser Zeit bringt man die Mangansulfatlösung (B-Lösung) in einzelnen Tropfen auf die Mitte des Chromatfleckes. Die ersten 3 bis 4 Tropfen müssen einzeln aufgegeben werden; wenn nach etwa 5 bis 8 Tropfen die Ringbildung einsetzt, kann man entweder weiter einzelne Tropfen zusetzen oder auch 2, 3 oder mehr Tropfen auf einmal zugeben, ohne daß die Regelmäßigkeit der rhythmischen Entstehung der Ringe irgendwie beeinträchtigt wird. Die Hauptsache ist, daß die Flüssigkeit im Papier bis zum Schluß ununterbrochen am kapillaren Fließen bleibt.

Die Regelmäßigkeit der Ringbildung hängt demnach nicht von einer in regelmäßigen Abständen erfolgenden Zuführung der B-Lösung ab. Es handelt sich somit um einen inneren Rhythmus im Sinne Liesegang's, der zu Ende geht, wenn das kapillare Fließen von Flüssigkeit in das ungetränkte Papier übergeht.

Zuerst wurden die Versuche mit 12proz. K_2CrO_4-Lösung und einer $MnSO_4$-Lösung, die 12 g kristallisiertes $MnSO_4$, 4 aq in 100 ccm enthielt, ausgeführt, wobei gut ausgebildete Ringe erhalten wurden. Es zeigte sich aber, daß anscheinend die Umsetzung ungünstig verlief, weil hinter der Reaktionszone sich eine gelblich gefärbte Lösung als 1 cm breites Band ansammelte, deren Färbung nach dem Trocknen dunkel wurde. Diese Zone konnte zum Verschwinden gebracht werden, wenn der $MnSO_4$-Lösung Kaliumsulfat zugefügt wurde. Es scheint hiernach, daß Kaliumsalze an dem Ablauf der stattfindenden Reaktion nicht unbeteiligt sind. Der Zusatz von K_2SO_4 zur Chromatlösung hatte dagegen keine erkennbare Wirkung.

Die Hauptversuche wurden mit nachstehenden Lösungen ausgeführt, die sämtlich zu guter Ringbildung führten. Als A-Lösung wurde in allen Fällen 12- oder 15proz. K_2CrO_4-Lösung angewandt.

Tabelle II.

Zusammensetzung von B-Lösungen.

Für 100 ccm Lösung wurden folgende Salzmengen verwendet:

Lösung	g $MnSO_4 + 4$ aq	g K_2SO_4
a	15	8
b	12,5	7,5
c	10	6
d	8	5
e	6	5

Gute Ringbildung war ferner mit Manganchloridlösung zu erzielen; die Ringe waren meist dunkelviolettbraun im Vergleich zu den (nach dem Trocknen) grauen bis schwarzen Ringen, die mit Sulfatlösung erhalten werden.

Die Lösung enthielt in 100 ccm:

f) 12 g $MnCl_2 + 4$ aq und 10 g K_2SO_4.

Auch mit Mangan(II)nitrat und Mangan(II)-azetat (an Stelle von Chlorid oder Sulfat) lassen sich Ringbilder erzeugen, jedoch eignen sich die Lösungen dieser Salze nicht so gut wie Sulfatlösungen.

Die Abstände der Ringe voneinander werden mit fortschreitender Entwicklung des Bildes allmählich kleiner und die Ringe selbst schwächer; bei etwas zu hoher Luftfeuchtigkeit fallen die später entstehenden Ringe unscharf aus oder verschwimmen zu einer gleichmäßig gefärbten Fläche.

Mit den verdünnten Mn-Lösungen c, d und e in Tabelle II erhält man Ringe, deren Abstände voneinander etwas größer sind als bei den mit konzentrierteren Mn-Lösungen erzeugten Ringen. Im übrigen wechselt das Aussehen der Ringe von Versuch zu Versuch ziemlich stark, auch wenn mit ein und derselben Lösung und unter sonst gleichen Bedingungen gearbeitet wird; von entscheidendem Einfluß auf das Gelingen der Ringbildung ist jedenfalls die zur Zeit der Durchführung des Versuchs herrschende Luftfeuchtigkeit.

b) Die sichtbaren Vorgänge bei der Ringbildung.

Bild 1 der Kunstdrucktafel gibt in farbigem Kunstdruck ein Ringbild in halber natürlicher Größe wieder, das auf einem Filtrierpapierstück mit 15proz. K_2CrO_4-Lösung nach dem Trocknen in etwa 50 Proz. relative Feuchtigkeit enthaltender Luft mit dem Gemisch b von $MnSO_4$- und K_2SO_4-Lösung (Tabelle II) erhalten worden ist.

Die einzelnen beim Entstehen der Ringe sich zeigenden Erscheinungen sind folgende:

Der erste Tropfen der B-Lösung, der auf das mit K_2CrO_4 imprägnierte Papier gebracht wird, nimmt auf dem Papier sofort gelbe Färbung an; der Tropfen wird langsam vom Papier aufgesaugt und bildet einen feuchten kreisrunden Fleck, der sogleich einen dunkelbraunvioletten Rand bekommt; dieser wird von der nachdrängenden Manganlösung verstärkt und weitergeschoben. Bald nach seinem Entstehen bilden sich am Innenteil des Randes spitze, nach der Bildmitte gerichtete Zacken aus (Verdrängungsfiguren), und am Außenrand tritt ein feiner, sich rasch verstärkender gelber Saum auf.

Ist der erste Tropfen völlig in das Papier eingesaugt, so gibt man den zweiten Tropfen auf. Dieser hat folgende Wirkung: Die braunviolette Reaktionszone mit dem zackigen Innenrand wird von der neuen Mn-Lösung unter Hinterlassung eines rotvioletten Rückstandes von gleichbleibender Form ausgelaugt, während die gefärbte Auslaugeflüssigkeit bis zur Grenze des gelben Saumes am Außenrand der Reaktionszone weiter vordringt und die gelbe Außenzone des feuchten Flecks weiterschiebt. (Ob bei der Färbung der braunvioletten Reaktionszone oder beim Umwandeln dieser in die rotviolette Substanz durch Zufügen von Mn-Lösung ein Oxydationsvorgang mit unterläuft, konnte nicht festgestellt werden.)

Ähnliches wiederholt sich beim Zugeben weiterer einzelner Tropfen Manganlösung, bis nach Zugeben des 6., 7. oder weiteren Tropfens ein anderer Vorgang einsetzt: die Reaktionszone vor der gelben Außenzone färbt sich plötzlich dunkler, so als ob eine Ausflockung der bis dahin kolloiden Lösung des Reaktionsproduktes stattfinde, die dunkle Substanz bleibt als zackiger Ring fest im Papier haften; zuweilen wandert noch eine hellfleischfarbene Lösung weiter. In der Reaktionszone, die an die gelbe Außenzone grenzt, treten nach kurzer Zeit vereinzelte dunkle Punkte auf, die nach rechts und links zunehmen in dem Maße, wie die gelbe Außenzone weiter wandert; auf diese Weise entsteht ein erster Ring und bei weiterem Fließen der Mn-Flüssigkeit (B-Lösung) ein zweiter, dritter usw. parallel zum ersten verlaufender Ring. Man hat nur dafür zu sorgen, daß in der Mitte immer genügend Mn-Lösung vorhanden ist, durch die das kapillare Weitervordringen der Lösung gewährleistet wird.

Zu bemerken ist, daß der erste Ring nicht etwa für sich allein vollständig entsteht und dann erst der zweite, dritte usw., sondern, je nach der Tiefe der Zacken, kann mitunter der zweite oder gar der dritte Ring mit seinem Entstehen beginnen, noch ehe der erste ganz und geschlossen vorliegt.

Die Entstehung der Ringe hört sofort auf, wenn die benetzte Fläche den Rand des trocknen Chromatfleckes erreicht hat, obwohl die gelbe chromathaltige Zone doch der Reaktionszone immer vorausläuft. Für das Entstehen der Ringe muß demnach das Vorhandensein trockenen, mit K_2CrO_4 imprägnierten Papieres eine notwendige Voraussetzung sein.

Die Farben der Bilder sind im feuchten Zustand weit lebhafter und schöner als nach dem Trocknen.

Das Entstehen der Bilder, vom Beginn des Auftropfens der B-Lösung an gerechnet, nimmt nicht mehr als 15 bis 20 Minuten in Anspruch und bereitet jedem Zuschauer eine ganz besondere Freude.

Bild 1
Hergestellt mit A) K_2CrO_4-Lösung
B) $MnSO_4 + K_2SO_4$-Lösung.

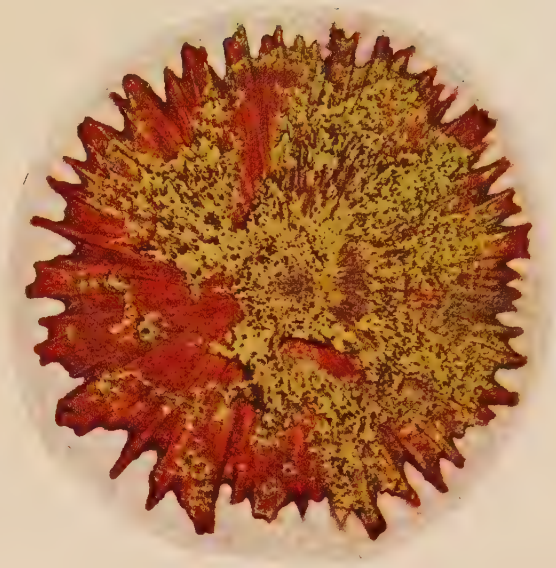


Bild 2
Hergestellt mit gleichen Lösungen wie Bild 1, jedoch in umgekehrter Reihenfolge.

Bild 3
Hergestellt mit A) K_2CrO_4-Lösung
B) $MnCl_2 + K_2SO_4$-Lösung.

Bild 4
Hergestellt mit A) $Na_2CrO_4 + Na_2SO_4$-Lösung
B) $MnSO_4 + K_2SO_4$-Lösung.

c) Die gleiche Umsetzung in umgekehrter Reihenfolge.

Völlig verschieden von der Ringbildung fällt das Bild aus, das bei der Umsetzung zwischen $MnSO_4$ und K_2CrO_4 entsteht, wenn die gleichen Lösungen wie bei vorstehend beschriebenem Versuch (Tabelle II, Lösung b), jedoch in umgekehrter Folge verwendet werden, wenn also das mit Mangansulfat-Kaliumsulfatlösung getränkte und getrocknete Papier mit K_2CrO_4-Lösung betropft wird. Auffallenderweise entsteht hierbei ein ziegelroter im Filtrierpapier sich leicht festsetzender Stoff neben einem dunkelbraunen, die beide von der Chromatlösung in verschiedener Weise fortgeführt und abgesetzt werden (vgl. auch Fig. 11 im ersten Teil dieser Arbeit).

Die farbige Wiedergabe eines so hergestellten Ringbildes ist Bild 2 der Kunstdrucktafel in etwa $^1/_2$ natürl. Größe.

d) Ringe mit Manganchloridlösung (Lösung f).

In ähnlicher Weise wie mit Mangansulfat-Kaliumsulfatlösung verläuft die Ringbildung unter den bei der Herstellung der Ringbilder geschilderten Verhältnissen auch mit Manganchlorid-Kaliumsulfatlösung.

Im Bild 3 der Tafel ist eine farbige Aufnahme in halber natürlicher Größe einer solchen Ringbildung wiedergegeben.

II. Die chemischen Vorgänge bei der Umsetzung zwischen Chromat und Mangan(II)salz.

a) Bisherige Arbeiten.

Die Reaktion ist von zahlreichen Bearbeitern untersucht worden, ohne daß jedoch eine völlige Klärung des Verlaufs herbeigeführt werden konnte. R. Warington[7]) erhielt beim Vermischen der gelösten Salze tief orangerot gefärbte Lösungen, aus denen sich nach kurzer Zeit braune Krusten abschieden, die nach seinen Untersuchungen aus basischem Mangan(II)chromat ($CrO_3 + 2\,MnO + 2\,H_2O$) bestanden.

A. Bensch[8]) stellte bereits fest, daß bei Verwendung von Kaliumchromat der Niederschlag stets kalihaltig ausfällt und nur schwierig durch Auswaschen von Kali zu befreien ist. C. Hensgen[9]) fand, daß die Zusammensetzung des beim Vermischen der Lösungen entstehenden rotbraunen oder schwarzen Niederschlages dem Doppelchromat K_2CrO_4, $2\,MnCrO_4 + 4\,H_2O$ entspreche.

Eingehende Untersuchungen über die in der Kälte, sowie in der Wärme entstehenden Umsetzungsprodukte sind von F. Breinl und J. Klaudy[10]) angestellt worden. Danach führt die Umsetzung in der Kochhitze zu einem Niederschlag der Zusammensetzung $8\,MnCrO_4$, $7\,MnO$, $x\,H_2O$, während in der Kälte je nach den Versuchsbedingungen ein kristallinischer ziegelroter Niederschlag entsteht oder braune bis dunkelviolette Fällungen erhalten werden, die durchweg Mangan, Chrom und Kalium enthalten. Die beim Abfiltrieren der Niederschläge erhaltenen Filtrate sind stets manganhaltig, ein Beweis dafür, daß die Fällung des Mangans mit Chromat keine vollständige ist. Der Niederschlag, der usrprünglich entsprechend der Formel K_2CrO_4, $MnCrO_4$, H_2O zusammengesetzt ist, wird beim Auswaschen mit Wasser leicht zu basischen Doppelsalzen zersetzt, so daß eine einheitliche Zusammensetzung nicht erwartet werden kann.

M. Gröger[11]) nimmt an, daß beim Zusammenbringen von Mn(II)chloridlösung mit Kaliumchromat (und Natriumchromat) nicht nur ein Austausch der Anionen stattfindet, sondern auch ein Oxydationsvorgang möglich sei, der nach der Gleichung:

$$3\,MnCrO_4 = Cr_2(MnO_3)_3 + CrO_3$$

verlaufe. Die Möglichkeit eines solchen Oxydations-Reduktionsprozesses ist schon von Fairrie [1852 vgl. [10])] vermutet und von Endler [Laube's Handbuch des Zeugdrucks vgl. [10])] erörtert worden.

Von H. Wunschendorff und P. Valier[12]) ist dann erneut die Umsetzung zwischen K_2CrO_4 und $MnCl_2$ mit gesättigten Lösungen in der Wärme untersucht worden. In dem unlöslichen Umsetzungsprodukt, das schwarze Farbe besitzt, ist Chrom als Kation und Mangan als Anion enthalten, wahrscheinlich entsprechend der Formel:

$$Cr_2(MnO_3)_3\ (= Cr_2O_3 + 3\,MnO_2).$$

[7]) R. Warington, Philos. Mag. **21**, 380 (1842).
[8]) A. Bensch, Pogg. Ann. Phys. Chem. **55**, 97 (1842). Die Arbeit wird in der Literatur häufig irrtümlich dem Verfasser „Reinsch" zugeschrieben (vgl. Zitat in 10).
[9]) C. Hensgen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **4**, 212 (1885).
[10]) F. Breinl und J. Klaudy, Mitt. techn. Gewerbemuseum, Wien, Sektion chemisches Gewerbe **1887**, 55.
[11]) M. Gröger, Z. anorg. Chem. **44**, 453 (1905).
[12]) H. Wunschendorff und P. Valier, C. R. Séances Acad. Sci. **197**, 584 (1933) und Bull. Soc. chim. France sér. 4, 53 Mém. **1933** II, 1504.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß es äußerst schwierig ist, aus den beim Auswaschen sich anscheinend zersetzenden Umsetzungsprodukten analysenreine Produkte zu erhalten; ferner steht nicht fest, ob die Umsetzung nur auf einem Ionenaustausch beruht oder bis zu welchem Grade Oxydation von Mn(II)salz zu MnO_2 (oder Mn_2O_3) und gleichzeitig Reduktion von CrVI zu CrIII stattfindet. Zu bemerken ist ferner, daß die Umsetzung nicht vollständig verläuft und anscheinend beim Auswaschen wieder rückwärts geht.

b) Schlußfolgerungen aus den Bildern.

Bringt man Kaliumchromatlösung auf das mit Mn(II)salz imprägnierte Papier (Bild 2, Kunstdrucktafel), so kann man die Entstehung eines leuchtend ziegelroten Niederschlages beobachten; daneben sind noch dunkelbraune Streifen und Randlinien zu beobachten, die wahrscheinlich von einem zweiten Reaktionsprodukt herrühren. Demnach mußten bei der Umsetzung zwischen Mn(II)salz und K_2CrO_4-Lösung mindestens zwei schwerlösliche Reaktionsprodukte entstehen, die beide von der kapillar vordringenden Chromatlösung nicht merklich zersetzt werden.

Bei der umgekehrten Reihenfolge, Auftropfen von Mn(II)salzlösung auf das mit K_2CrO_4 imprägnierte Papier, entstehen diese Produkte nicht; anfänglich bildet sich ein braunvioletter Stoff, der gegen Mangan(II)salzlösung nicht beständig zu sein scheint und unter Herauslösung eines Teils in rötlichviolettes Produkt übergeht. Die bei der Ringbildung sich ausscheidende Substanz hat fast schwarze (oder bei $Mn(II)Cl_2$-lösung dunkelbraune) Färbung und ist nicht identisch mit dem ziegelroten Körper der vorhergehenden Arbeitsweise.

Nach den auftretenden Farben ist daher zu entnehmen, daß die Reaktion K_2CrO_4—Mn(II)-salz je nach der Arbeitsweise zu verschiedenen Produkten führt, die aber schwierig voneinander zu trennen sind. Bei der Reaktion im Papier geht die Trennung einzelner Bestandteile auf Grund ihres verschiedenen Verhaltens beim Auswaschen mit dem einen oder anderen Reagens vor sich, so daß eine Erkennung möglich ist. Eine analytische Auswertung dieses Verhaltens der einzelnen Bestandteile ist bisher nicht versucht worden.

Mit den bisher aufgestellten Theorien über die Entstehung der Liesegang'schen Ringe von Wo. Ostwald[13]) und von N. R. Dhar und A. C. Chatterji[14]) steht die Ringbildung bei der Reaktion K_2CrO_4—Mn(II)salz in zwei Punkten in Übereinstimmung.

1. Nach Wo. Ostwald's Diffusionswellentheorie (loc. cit.) gehören viele, wenn nicht alle typischen periodischen Niederschlagsreaktionen im Sinne des Massenwirkungsgesetzes zu den sog. begrenzten Reaktionen. Zu dieser Art von Reaktionen muß nach den vorliegenden Untersuchungsergebnissen zweifellos auch die Reaktion K_2CrO_4—Mn(II)salz gerechnet werden. Da die Ringbildung bei dieser Reaktion während der kapillaren Ausbreitung der Lösung im Papier auftritt, die Ostwald'sche Theorie jedoch für Diffusionsvorgänge gültig sein soll, so müßte die Theorie vielleicht auf kapillar verlaufende Vorgänge der Ringbildung erweitert werden.

2. Nach der von Dhar und Chatterji (loc. cit.) aufgestellten Theorie sind für die Bildung von Liesegang-Ringen die Peptisation und Koagulation des die Ringe erzeugenden Reaktionsproduktes von wesentlichster Bedeutung.

Beim Entstehen der Chromat—Mn(II)salz-Ringe ist zu Anfang deutlich zu beobachten, daß das primäre Umsetzungsprodukt von der nachfolgenden Mn(II)salzlösung teilweise gelöst wird, sowie daß bei weiterem Vordringen dieser Lösung bis zur Chromatlösung ein Gerinnen (Ausflocken) einsetzt. Die Beobachtung von Dhar und Chatterji trifft demnach für die K_2CrO_4-Mn(II)salz-Ringe zu.

c) Der Einfluß von Natriumsalz auf die Ringbildung.

Ersetzt man bei der Herstellung der Ringbilder die Kaliumchromatlösung durch eine solche des Natriumchromats und versucht auf dem mit Natriumchromat getränkten und getrockneten Papier durch Auftropfen der Mangansulfat-Kaliumsulfatlösung b (Tabelle II) Ringbilder zu erhalten, so erhält man statt der erwarteten Ringe das in Fig. 4 (Kunstdrucktafel) wiedergegebene Bild, das keinerlei Ringbildung erkennen läßt.

Die andersartige Wirkung von Natriumsalz im Vergleich zu Kaliumsalz bei der Reaktion zwischen Chromat und Mangan(II)salz ist schon von M. Gröger[11]) festgestellt worden, der die beim Vermischen von Chromatlösung und Mangan(II)salzlösung entstandenen Produkte untersuchte.

[13]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **36**, 380 (1925).

[14]) N. R. Dhar und A. C. Chatterji, Kolloid-Z. **37**, 2 und 89 (1925).

Für die Entstehung der Ringbilder ist hiernach die Anwesenheit von Kaliumsalzen eine notwendige Voraussetzung.

III. Zusammenfassung.

Bei der Herstellung von Runge-Bildern gelingt es in einem einzigen, bisher bekannt gewordenen Fall, statt der für Runge-Bilder charakteristischen Verdrängungsfiguren rhythmische Ausscheidungen des Reaktionsproduktes in Form konzentrischer Ringe zu erhalten.

Dieser Vorgang findet statt, wenn auf Filtrierpapier, das mit K_2CrO_4-Lösung getränkt und getrocknet ist, eine Lösung von Mangan(II)salz (ohne und mit Zusatz von K_2SO_4) aufgetropft wird und bei der Ausführung des Versuchs eine relative Luftfeuchtigkeit im Raum von 50 Proz. eingehalten wird.

Bei gänzlichem oder auch teilweisem Ersatz der Kaliumsalze durch Natriumsalze entstehen die rhythmischen Ausscheidungen nicht; ebenso bleiben sie aus, oder werden sehr unvollkommen, wenn die Luftfeuchtigkeit im Arbeitsraum 50 Proz. wesentlich überschreitet.

Der Rhythmus der Ausscheidungen ist unabhängig von der Tropfenfolge bei der Zufuhr von Mn(II)salzlösung, die zur Aufrechterhaltung des anhaltenden kapillaren Fließens im Papier notwendig ist. Es handelt sich demnach nicht um einen „äußeren" Rhythmus, sondern um einen „inneren" Rhythmus nach Liesegang's Bezeichnungsweise.

Aus dem Botanischen Institut der Universität Gießen.

Zonenbildung im Protoplasma vegetabilischer Zellen.

Von Lisbeth Schorr (Gießen). (Eingegangen am 27. Juli 1939)

Rhythmische Bildungen im vegetabilischen Protoplasma hervorzurufen ist bereits auf verschiedene Weise gelungen. Für manche Fälle kann kein Zweifel darüber bestehen, daß die Rhythmik auf lokaler Anhäufung des Protoplasmas oder seiner Granula beruht und daß die Stellen stärkster Anhäufung mit Orten der Stoffabwanderung regelmäßig wechseln. Solche Rhythmen hat Kirchheimer (1933, 591) in den Sporangiumträgern von Phykomyzes gefunden. Bei den Rhythmen, die Balbach (1937, 233) für das Protoplasma der Spitzen derselben Pilze nachgewiesen hat, mag es zweifelhaft bleiben, ob und inwieweit an ihrem Zustandekommen Vorgänge der Nekrose und Degeneration des Protoplasmas beteiligt sein mögen.

Balbach (1936, 172) verdanken wir die Beobachtung, daß das Protoplasma von Myxomyzeten durch Import von Platinmohr zur Bildung von Rhythmen gebracht werden kann — rings um die Fremdkörper entwickelt sich durch zonenförmige Anhäufung der Granula ein System von konzentrischen Ringen. Ähnliches läßt sich nach Weide (1939) an den künstlich gewonnenen „Plasmodien" von Phykomyzes erreichen, wenn man den lebendigen Inhalt einiger Sporangiumträger durch Ausdrücken aus diesen gewinnt und zu einer einheitlichen nackten Protoplasmamasse zusammenfließen läßt. Auch diese rhythmischen Strukturen kommen offenbar durch Zusammenströmen des Protoplasmas und lokale Häufung der Granula zustande; es bedarf der näheren Untersuchung, ob die gebänderten Anteile der Plasmamassen während der Zonenbildung noch am Leben sind und ob sie die Ausbildung der rhythmischen Strukturen noch lange zu überleben vermögen.

Meine eigenen Beobachtungen beziehen sich wiederum auf die Sporangiumträger von Phykomyzes und auf eine in ihnen sich entwickelnde Bänderung, die in vielen Fällen an totem Protoplasma sich zeigt oder als prämortale Erscheinung zu werten ist, andererseits in wohl gekennzeichneten Abwandlungen auch am lebenden Material auftreten kann und durch Übergänge mit dem von Kirchheimer (1933, 591) beschriebenen Phänomen verbunden wird.

Sporangiumträger, die durch Trauma stark geschädigt werden, lassen in dem Protoplasma, das noch im Sporangiumträger liegt, gelegentlich auch in demjenigen, das aus der Schnittwunde hervortritt, Bänderungen erkennen, die durch lokale Anhäufung der Granula zustande kommen. Es wechseln undurchsichtige Zonen sehr regelmäßig mit hellen durchscheinenden (vgl. Fig. 1).

1. Breite und Intervalle der Zonen. Die Breite der Zonen wechselt insofern, als bei manchen Sporangiumträgern die dunklen Bänder der Granulahäufungen dicht aufeinander folgen, in anderen Fällen große Abstände zwischeneinander lassen. Die Mehrzahl unserer Objekte zeigte eine Breite von 15 bis 17 μ sowohl für die dunklen granulareichen wie für die zwischen ihnen liegenden granulaarmen hellen Bänder. Die dichtesten

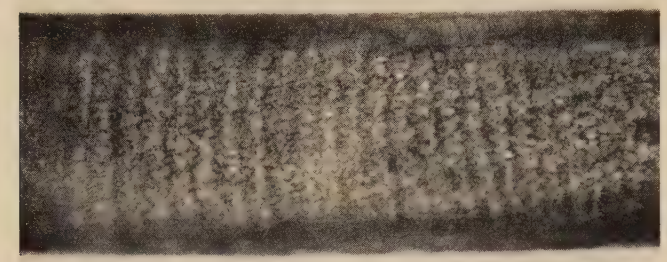


Fig. 1

Zonen, die ich fand, zeigten Granulabänder von nur 7 μ Breite. Die weitesten Abstände der Bänder zeigte ein Sporangiumträger, bei welchem eine Einheit des Rhythmus 130 μ maß — 5 μ kommen auf die Zonen der Granulahäufung, 125 μ auf die Zonen der Granulaverarmung.

2. Die Richtung der Bänder wird bestimmt durch die Längsachse des Sporangiumträgers, in dem die Zonenbildung zustandekommt: die Bänder stehen senkrecht zur Längsachse; einige Male beobachtete ich Abweichungen von diesem Fall; es handelt sich dabei um Sporangiumträger, die stellenweise deutliche schraubige Plasmaströmchen besaßen; die Zonen wurden aus ihrer typischen Richtung abgelenkt derart, daß sie sich ungefähr senkrecht zu den Plasmaströmchen einstellten. Ich habe an diesen Objekten nicht feststellen können, ob die Zonenbildung an allen Flanken des Sporangiumträgers sich deutlich zur Geltung bringt und dabei schraubige Zonenstruktur zustande kommen kann.

3. Ausnahmsweise habe ich Zonenbildung in denjenigen Plasmaballen bemerkt, die nach dem Abschneiden des Sporangiumträgers aus diesem herausgetreten waren. Einige Zonen verliefen bogig und äquidistant zum Umriß des runden Ballens.

4. Über die Schnelligkeit, mit der die Bänderung des Protoplasmas erfolgt, habe ich mir nur an einem meiner sehr zahlreichen Objekte ein Urteil bilden können: an diesem sah ich das Zonensystem während der Beobachtung sich ausdehnen derart, daß zwischen dem Auftreten zwei benachbarter Zonen ungefähr 10 Minuten verstrichen.

Beim Fahnden nach den hier beschriebenen Zonen sind insofern Schwierigkeiten zu überwinden, als von vielen hunderten Sporangiumträgern immer nur eine beschränkte Anzahl mit Plasmabändern sich ausstattet. Auf verschiedene Weise wurde versucht, äußere Bedingungen mit dem Erfolge zu kombinieren, daß Zonenbildungen regelmäßig oder wenigstens häufig aufträten. Wirkungsvoll erwiesen sich Tanninlösungen in Konzentrationen von 5 und 10 Proz., in denen nach mehrstündigem Aufenthalt bei den vom Agar entnommenen Trägern Zonen zu finden waren.

Gebänderte Zellinhalte des Phykomyzessporangiumträgers durch Plasmolyse zur osmotischen Kontraktion zu bringen, wurde wiederholt versucht. Niemals waren Bilder zu erhalten, die unzweideutig für das Leben der Zellinhalte gesprochen hätten. Geringe Kontraktionen blieben allerdings bei Behandlung mit n KNO_3 nicht aus. Bei manchen Tanninpräparaten fiel mir auf, daß der Zellinhalt nach der Behandlung mit dem genannten Medium gerippte Oberflächenstruktur annahm, indem immer zwischen zwei Zonen stärkster Granulaanhäufung eine schwache Kontraktion erfolgte im Sinne einer bescheidenen Konkavplasmolyse, während die granulareichen Zonen selbst keine Kontraktionen zeigten, so daß sie wie Ringleisten in Verbindung mit der Membran blieben. Möglicherweise sind die hier erwähnten geringen Plasmakontraktionen auf die gerbende Wirkung der Tanninlösung zurückzuführen und auf die Entstehung einer semipermeablen Niederschlagsmembran auf der Protoplastenoberfläche (vgl. E. Schneider 1925, 40).

Die Bearbeitung der hier behandelten Erscheinungen wurde mir durch einen Aufenthalt im Botanischen Institut zu Gießen, dieser durch die von der Osann-Beulwitz-Stiftung in Gießen gewährten Mittel ermöglicht. Der genannten Stiftung gestatte ich mir, meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Literatur.

H. Balbach, Über Plasmadifferenzierungen in Plasmodien der Schleimpilze (Protoplasma **26**, 161, 1936).

H. Balbach, Beiträge zur Kenntnis der Nekrose des pflanzlichen Protoplasmas (Protoplasma **29**, 228, 1937).

F. Kirchheimer, Protoplasma und Wundheilung bei Phykomyzes (Planta **19**, 574, 1933).

E. Schneider, Über die Plasmolyse als Kennzeichen lebender Zellen (Z. wiss. Mikroskopie **42**, 32, 1925).

A. Weide, Beobachtungen an Plasmaexplantaten von Phykomyzes (im Erscheinen, Arch. f. exper. Zellforsch. 1939).

Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Promonta-Werke.

Über rhythmische Vorgänge in der Lebewelt.

Von A. Jores (Hamburg). (Eingegangen am 27. September 1939)

Rhythmische Vorgänge sind in der lebendigen wie der toten Natur ungeheuer häufig. Vom biologischen Gesichtspunkt aus können wir zwei Arten von Rhythmen bei sämtlichen Lebewesen unterscheiden, solche, die rein endogen entstehen, und solche, die wir als Reaktion der Organismen auf äußere Einflüsse ansehen müssen. Die ersteren sind schon lange Gegenstand des Studiums gewesen. Als Beispiele können wir die Herztätigkeit, die rhythmischen Bewegungen des Darms, das Schlagen von Cilien, die Bewegung der Flossen bei Fischen und vieles andere anführen. Es handelt sich überwiegend um Muskelkontraktionen, die rhythmisch erfolgen. Die glatte Muskulatur scheint überhaupt nur in der Lage zu sein, auf Reize rhythmisch zu reagieren. Die Spasmen, die wir auch von der glatten Muskulatur her kennen, sind kein physiologischer Vorgang, sondern gehören bereits in den Bereich der Pathologie. Die Leistung der quergestreiften Muskulatur ist ebenfalls bei rhythmischen Arbeiten größer als bei Kontraktionen in unregelmäßigen Zeitabständen. Vor allem ist die Ausdauer bei der Beugung eines Gliedes wechselnd mit Streckung in einem bestimmten Tempo ungleich größer als bei nicht rhythmischen Arbeitsleistungen. Wir können also sagen, daß der Wechsel zwischen Spannung und Erschlaffung die adäquate Form für jede Muskeltätigkeit ist.

Die zweite Form biologischer Rhythmen, die wir als durch Vorgänge der Außenwelt induziert ansehen müssen, sind erst in den letzten Jahren Gegenstand eingehenderer Studien geworden, nachdem sie allerdings gegen Mitte und zu Ende des vorigen Jahrhunderts bereits weitgehende Bearbeitung gefunden hatten. Es handelt sich hier in erster Linie um Periodizitäten, die dem Tages-, Monats- und Jahreslauf gleichende Zeitintervalle aufweisen.

Die Forschung der letzten Jahre hat sich zunächst sehr eingehend mit der Phänomenologie dieser Erscheinungen beschäftigt. Nachdem der Blick einmal geschärft war für die in Frage kommenden Vorgänge, wurde eine erstaunliche Fülle von Tatsachen zutage gefördert, die zeigen, daß nahezu jeder Funktionsablauf in dem Organismus des Menschen eine Periodik aufweist, die ein 24-Stunden-Intervall umfaßt. Aus naheliegenden Gründen sind wir über die Monats- und Jahresperiodik noch etwas unvollkommener als über die Tagesperiodik informiert, da hier sehr viel größere Zeiträume zu erfassen sind. Doch liegen auch hierüber bereits beachtliche Befunde vor. Erwähnt zu werden verdient auch, daß sich diese Rhythmen in der gesamten belebten Welt, d. h. also bei Pflanzen, Tieren und Menschen, in derselben Form finden. Wenn man derartige Kurven, wie z. B. die nyktdynastischen Bewegungen der Laubblätter, die Temperaturkurven von Mensch oder Tier und irgendeine der zahlreichen tagesperiodisch wechselnden meteorologischen Größen untereinander zeichnet, so sieht man eine vollkommene Parallelität. Diese Parallelität sagt gewiß noch nichts aus über eine kausale Verknüpfung, sie ist aber doch wohl der Beweis dafür, daß hier analoge Vorgänge vorliegen, die vielleicht alle gemeinsam durch einen uns zunächst noch unbekannten Faktor ausgelöst werden. Die Kurven zeigen uns weiter, daß die Höchst- und Tiefstpunkte für die tagesperiodischen Abläufe zu denselben Zeiten liegen, und zwar handelt es sich um die Zeiten um 16 Uhr und um 4 Uhr.

Die Frage nach der Ursache dieser Vorgänge hat die Forschung stark beschäftigt. Viele Versuche haben gezeigt, daß die Perioden sehr zäh und konstant festgehalten werden und daß es tiefer Eingriffe und Umstellungen bedarf, um diese Rhythmen zu stören bzw. abzuwandeln. Die Grundfrage, ob es sich überhaupt um durch Einflüsse der Umwelt induzierte Rhythmen handelt, ließ sich sehr eindeutig durch die Tatsache entscheiden, daß diese Rhythmen streng an die Ortszeit gebunden sind. Die zahlreichen weiteren Versuche, in denen sich die Forscher bemühten, den oder die Faktoren der Außenwelt, auf die die Lebewelt so stark reagiert, zu isolieren, haben bisher nur zu einer Klärung im negativen Sinne geführt. Sie haben gezeigt, daß der Gang der Temperatur, des Barometers, der Luftionisation sicher nicht die Ursache sind. Etwas anderes ist es schon mit dem Wechsel von Licht und Dunkel. Hier hat sich ein gewisser Einfluß nicht abstreiten lassen. Er ist vor allen Dingen sicher nachgewiesen für die Jahresperiodik in der Tätigkeit der Gonaden der Vögel. Stoppel hat jetzt für die nyktdynastischen Bewegungen von Bohnenblättern gefunden, daß es offenbar zwei Perioden sind, die sich unter normalen Bedingungen im Tageslauf superponieren. Es gibt einen Hell-Dunkel-Rhythmus und neben diesem noch einen „Grundrhythmus", der auch bei konstanter Dunkelheit bzw. Helligkeit bestehen bleibt. Das geht auch

schon aus der Beobachtung hervor, daß die Wendepunkte der Kurven keinen jahreszeitlichen Gang zeigen, was man zum mindesten bei reiner Lichtabhängigkeit in unseren Breiten erwarten müßte. Stoppel konnte auch vor Jahren bereits zeigen, daß die nyktdynastischen Bewegungen der Pflanzenblätter sich im hohen Norden zur Zeit der Mitternachtssonne völlig unverändert nachweisen lassen. Ihr Mitarbeiter Völker zeigte dies in sehr eindrucksvollen Versuchen auch für einige tagesperiodische Abläufe beim Menschen. Wir können einstweilen nur sagen, daß die Wendepunkte der Kurve immer etwa 4 Stunden nach der Sonnenkulmination gelegen sind. So wird die Aufmerksamkeit der Forscher immer mehr auf die Sonne selbst gerichtet. In diesem Zusammenhang erheischen die Arbeiten von B. und T. Düll die allergrößte Beachtung. In sehr sorgfältigen statistischen und vergleichenden Untersuchungen konnten die Autoren es sehr wahrscheinlich machen, daß von der Sonne ausgelöste elektrische Phänomene auf die Lebewesen, insbesondere auf den Menschen, wirksam sind. Auch die durch Witterungsvorgänge ausgelösten Erscheinungen, wie z. B. Gelenkbeschwerden bei Rheumatikern, die mit einem Frontwechsel im Zusammenhang stehen, werden nach B. und T. Düll wahrscheinlich durch ähnliche elektrische Phänomene ausgelöst. Es war den Beobachtern schon immer aufgefallen, daß diese Erscheinungen bereits zu einer Zeit auftreten, wenn der Frontdurchgang sich an unseren Meßinstrumenten, insbesondere an Barometer und Thermometer, noch nicht ablesen läßt. So wird man sich in der nächsten Zeit besonders intensiv mit diesen von der Sonne ausgelösten elektrischen Phänomenen unserer Atmosphäre in ihren tiefen wie hohen Schichten zu beschäftigen haben, und es ist anzunehmen, daß sich auch hier der Faktor nachweisen läßt, der die zur Rede stehenden Rhythmen induziert.

Auch von mathematischer Seite hat die biologische Rhythmusforschung eine interessante und wichtige Bereicherung erfahren. Als Ausdruck einer rhythmischen Schwingung erkannte man schon lange die Sinusschwingung, wie sie durch das Pendel charakterisiert ist, doch gibt es nur sehr wenige Rhythmen, die als Sinusschwingung angesprochen werden können. Bereits vor einer Reihe von Jahren hat der holländische Physiker van der Pol die Relaxations- oder Kippschwingung beschrieben. Das Wesen dieser Schwingung wird durch einen sehr einfachen Versuch demonstriert. In ein Gefäß von dreieckigem Querschnitt, das auf einer Achse beweglich befestigt ist und durch ein Gegengewicht im Gleichgewicht gehalten wird, läuft Wasser. Wenn das Gefäß voll ist, entleert es durch Umkippen seinen Inhalt und kehrt durch das Gegengewicht wieder in die Ausgangslage zurück. Von diesem Versuch ist der Ausdruck Kippschwingung abgeleitet. Auch die Kondensatorentladung ist eine derartige Relaxationsschwingung. Van der Pol demonstriert sie durch einen einfachen Versuch. Bringt man eine Neonlampe in einen aus Kapazität und Widerstand gebildeten Kreis in Nebenschaltung, so leuchtet die Lampe auf, sobald die nötige Spannung erreicht ist. Hierdurch wird das System entladen und die Lampe verlöscht wieder, um erst wieder aufzuleuchten, wenn das System erneut die erforderliche Spannung erreicht hat. Auch hier entwickelt sich ein rhythmischer Vorgang. Van der Pol zeigte, daß der Herzrhythmus eine solche Relaxationsschwingung ist. Das „Alles-oder-Nichts-Gesetz" und eine ganze Reihe von Unregelmäßigkeiten der Herztätigkeit finden eine überraschende Erklärung und konnten von van der Pol im Experiment an einem künstlichen Herzmodell, das ein regelrechtes Elektrokardiogramm schreibt, bei dem nur die Nachschwankung fehlt, demonstriert werden. Es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, daß diese Relaxationsschwingungen biologisch viel häufiger beobachtet werden als die Sinusschwingungen, und es scheint so, als ob auch die durch Umweltfaktoren ausgelösten Perioden der Lebewelt ganz überwiegend dem Typ der Relaxationsschwingung angehören. Relaxationsschwingungen sind wohl überhaupt bei Lebewesen leichter zu induzieren als Sinusschwingungen. Für die nyktdynastischen Bewegungen der Laubblätter wurde von van der Pol bereits der Nachweis erbracht, daß sie dem Typ der Relaxationsschwingung und nicht dem der Sinusschwingung angehören.

Im Rahmen dieser Festschrift für Liesegang's 70. Geburtstag sei auch noch der Hinweis gestattet, daß auch die rhythmische Entstehung der Kristallisationsphänomene, die unter dem Namen der Liesegang'schen Ringe bekannt sind, ein rhythmisches Phänomen darstellt, das in jeder Hinsicht den Typ der Relaxationsschwingung aufweist.

Aus dem Universitätsinstitut für physikalische Therapie, Frankfurt a. M. und dem Universitätsinstitut für Quellenforschung und Bäderlehre, Bad Homburg. (Dir.: Prof. Dr. Lampert.)

Veränderungen des Mineralsalzgehaltes der Haut nach physikalisch-therapeutischen Maßnahmen (Veraschungsmethode nach Liesegang).

Von H. Röhlinger (Frankfurt a. M.). (Eingegangen im September 1939)

Die Methodik der Schnittveraschung nach Liesegang wurde eingehend von Röhlinger und Reitz in der Z. wiss. Mikroskopie beschrieben. In den folgenden Ausführungen sollen die mit dieser Methode erzielten Ergebnisse wiedergegeben und zugleich versucht werden, einen Einblick in die Veränderungen des Mineralsalzgehaltes der Haut nach physikalisch-therapeutischen Maßnahmen zu erhalten.

Über das Aschebild der normalen und pathologischen Haut hat Gans einen erschöpfenden Beitrag geliefert. Er begnügte sich jedoch mit der Veraschung der Haut verschiedener Körperregionen und der Beschreibung der Gesamt- und Kalkaschenbilder. Vergleiche zwischen den Aschebildern der verschiedenen Körperteile sind jedoch nur bedingt möglich, denn die einzelnen Hautstückchen stammten von verschiedenen Versuchspersonen und können infolgedessen schon auf Grund individueller Schwankungen des Salzgehaltes Unterschiede aufweisen. Überall dort, wo die Hornhaut physiologischerweise verdickt ist, kommt dies im Aschepräparat zum Ausdruck. (Haut der Fußsohle.) Die Asche der Hornschicht besteht zum allergrößten Teil aus Kalziumsalzen. Weniger Ca-Salze liegen in der Basalschicht der Epidermis. Im Korium beschränkt sich der Ca-Gehalt auf das elastische und diesem nahestehende Gewebe. Bei pathologischer Veränderung der Haut (Psoriasis, Ekzem) ist der Aschegehalt gegenüber der normalen Haut weitgehend verändert, und zwar meist im Sinne einer Vermehrung der Salze als Ganzes wie auch der Ca-Salze im einzelnen. Soweit die Ergebnisse von Gans. Zum Schlusse seiner umfangreichen Arbeit kommt er kurz auf den Vergleich normaler unbehandelter Haut mit behandelter Haut des gleichen Patienten zu sprechen. Die behandelte Haut war eine halbe Stunde mit Höhensonne bestrahlt worden. Gans konnte eine Vermehrung sowohl der Gesamt- wie auch der Kalkasche nachweisen.

Die Exzision der behandelten Hautstelle wurde 6 Stunden nach der Bestrahlung vorgenommen.

Bei unseren Untersuchungen, die wir mit Absicht nur beim Menschen ausführten, hat sich folgende Versuchsanordnung bewährt: Von 20 Studenten, die sich freiwillig für diese Untersuchung zur Verfügung stellten, wurde zunächst in Lokalanästhesie etwa in Höhe des 1. Lendenwirbels in der Rückenhaut, 4—5 cm links der Wirbelsäule, ein kleines Stückchen Haut bis zu einer Tiefe von $^1/_2$ bis 1 cm herausgeschnitten. Im Anschluß daran wurde die vorgesehene physikalisch-therapeutische Behandlung durchgeführt (verschiedene Bäder, Packungen usw.) und aus der zur ersten Exzision symmetrisch liegenden Stelle der rechten Rückenseite ebenfalls ein kleines Hautstückchen auf die gleiche Weise zum Vergleich entfernt. Die Packungen wurden dabei so verabreicht, daß sie in erster Linie auf diese symmetrische Stelle wirken mußten. Jede Behandlung dauerte wie in der Praxis jeweils 20 bis 30 Minuten. Wir verabreichten folgende Bäder und Packungen:

1. Lehmbad von Diezer Lehm von 18°.
2. Lehmbad von Diezer Lehm von 18°.
3. Lehmbad von Diezer Lehm von 34—35°.
4. Tonschlammpackung von Homburger Tonschlamm, Korngröße I, 48°.
5. Tonschlammpackung Korngröße II, 48°.
6. Tonschlammpackung Korngröße III, 48°.
7. Kreidepackung von Saßnitzer Kreide, 45°.
8. Schlickpackung von Wilhelmshavener Schlick 48°.
9. Pelosepackung von Schollener Pelose 48°.
10. Fangopackung von Eifelfango 48°.
11. Fangatpackung 48—50°.
12. Moorbad von Rhönmoor 42—44°.
13. Wasserbad von 36°.
14. Wasserbad von 42°.
15. Dampfdusche.
16. Heißluftbad.
17. Homburger Sprudelbad (Ludwigsbrunnen) von 34°.
18. Entkohlensäuertes Homburger Mineralbad (Sole von Ludwigsbrunnen) 34°.
19. Künstliches Kohlensäurebad 34° (Salz).
20. Künstliches Kohlensäurebad 34° (Apparat).
21. Radiumemanation (100000 ME).

Auf die oben geschilderte Weise erhielten wir von gleichen Versuchspersonen je ein Stückchen unbehandelte und behandelte Haut aus genau symmmetrischen Stellen der Rückenhaut. Die Vorbedingungen waren bei allen Personen gleich. Alle waren hautgesund und auch sonst vollkommen gesund. Im Gegensatz zu Gans haben wir die Exzision unmittelbar im Anschluß an die Behandlung vorgenommen.

Die exzidierten Gewebsstückchen wurden sofort nach der Entnahme zur Fixierung in absoluten Alkohol eingelegt (s. o.), danach in Paraffin eingebettet, mit dem Mikrotom geschnitten und

verascht. Auf diese Weise bekamen wir von der gleichen Versuchsperson aus genau symmetrischen Hautpartien je ein Stückchen unbehandelte und behandelte Haut und mit Hilfe der Schnittveraschungsmethode konnten wir den Mineralsalzgehalt der beiden Stückchen isolieren und direkt miteinander vergleichen. Da alle Schnitte genau 10 μ dick waren und sämtliche nachfolgenden Reaktionen, photographische Aufnahmen usw. unter genau gleichen Bedingungen angefertigt wurden (gleiche Lichtquelle, gleiche Vergrößerung, Belichtungstärke und Belichtungsdauer, gleiches Aufnahme- und Kopiermaterial) ist ein quantitativer Vergleich bezüglich des Aschengehaltes möglich.

Wir kommen nunmehr zur Beschreibung der Aschebilder nach den einzelnen physikalisch-therapeutischen Prozeduren und beginnen aus Zweckmäßigkeitsgründen bei den Ergebnissen nach verschiedenen Packungen mit Peloiden, weil hier verschiedene Personen mit der gleichen physikalisch-therapeutischen Maßnahme behandelt wurden. Wir können damit zugleich die Frage beantworten, ob die gleiche Maßnahme bei verschiedenen Individuen die gleiche Wirkung entfaltet. In diesem Zusammenhang sei noch erwähnt, daß es unmöglich ist, von allen Fällen die Aschebilder zu veröffentlichen. Alle im Zusammenhang mit dieser Arbeit angefertigten Bilder und Photographien wurden in einem Album gesammelt, das in die Bibliothek des Institutes für physikalische Therapie der Universität Frankfurt a. M. eingereiht wurde und dort jederzeit eingesehen werden kann.

Zu lokalen Packungen wurden folgende Stoffe benutzt:

1. Bad Homburger Tonschlamm in drei verschiedenen Korngrößen (0,15 mm, 0,30 mm, 0,75 mm).
2. Eifel-Fango.
3. Fangat, ein aus Eifel-Fango als Grundlage hergestelltes Handelspräparat.
4. Kreide von Rügen.
5. Schlick aus Wilhelmshaven.
6. Pelose, d. i. Faulschlamm aus dem See bei Schollene.

Als Ganzbäder wurden verabreicht:

1. Moorbad aus Rhönmoor.
2. Lehmbäder verschiedener Temperaturen aus Diez a. d. L.

Benade (14) hat folgende Einteilung für die Heilschlamme angegeben:

1. Schlicke (Meeressedimente).
2. Limane (Haffbildungen).
3. Sapropele (Binnenseebildungen).
4. Vulkanische Bildungen (auch Fango genannt).
5. Gesteine und deren Verwitterungsprodukte (Kreide, Ton, Lehm usw.).
6. Die verschiedenen Arten der Moore.

Wie man sieht, haben wir Vertreter fast aller in dieser Aufstellung genannten Gruppen zu unseren Untersuchungen benutzt. Meeresanschwemmungen sind durch den Wilhelmshavener Schlick vertreten, die Pelose gehört zu den Binnenseebildungen, Eifelfango ist vulkanischen Ursprungs. In die Gruppe 5 gehören Homburger Tonschlamm, Lehm und die Saßnitzer Kreide und aus der großen Gruppe der Moore haben wir das Rhönmoor mit einbezogen.

Wir beginnen bei der Beschreibung der Aschebilder mit den Ergebnissen nach Behandlung menschlicher Haut mit Stoffen aus der Gruppe 5. Als Ganzbäder haben wir Lehmbäder von verschiedenen Temperaturen verabreicht. Chemisch besteht der Lehm zum größten Teil aus Kieselsäure (Quarz, Kaolin) und Aluminium (Kaolin, Tonerde-Gel). Dazu kommt ein ziemlich hoher Eisengehalt, der dem Lehm die rotbraune Farbe verleiht.

Die Lehmbäder werden in den Felke-Bädern gewöhnlich nur kalt verabreicht. Wir haben darum zu unseren Versuchen zwei Bäder von 18 °C angewandt. Ein drittes Lehmbad wurde warm (33—35 ° C) appliziert. Dadurch ist es uns möglich festzustellen, ob der gleiche Stoff, bei verschiedenen Temperaturen angewandt, auf den

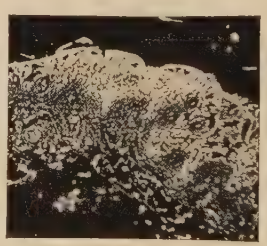


Fig. 1
Fall 1 Gesamtaschebild der unbehandelten Haut.

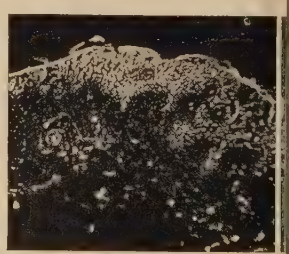


Fig. 2
Fall 1 Kalkaschebild der unbehandelten Haut.

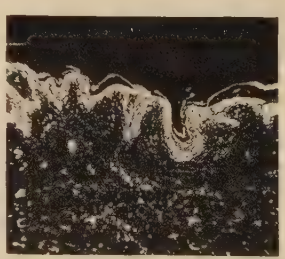


Fig. 3
Fall 1 Gesamtaschebild der behandelten Haut.

Fig. 4
Fall 1 Kalkaschebild der behandelten Haut.

Salzgehalt der Haut verschiedene Wirkung ausübt. Die Ergebnisse folgen.

1. Lehmkaltbad Nr. 1, 18° C (Fig. 1—4).

Das behandelte Gewebe zeigt eine deutliche Verminderung der Gesamtasche wie auch der Kalkasche vor allem in subepithelialem Gewebe. Das Epithel selbst ist von der Verschiebung weniger betroffen. Die Verminderung der Asche in den behandelten Schnitten tritt im Kalkbild noch deutlicher hervor als im Gesamtaschebild. Ähnliche Ergebnisse finden wir auch beim Vergleich der Aschebilder der Haut der zweiten Versuchsperson, die ebenfalls ein Lehmganzbad von 18° C erhalten hat. Wenn auch durch die Veraschung ein Teil des Gewebes zerstört wurde, so können wir doch von einer Minderung der Asche im behandelten Schnitt sprechen (Fig. 5—8).

2. Lehmwarmpackung (33—35° C).

Die Ergebnisse sind genau die Umkehrung derjenigen der Kaltpackung. Sowohl im Gesamt- wie auch im Kalkaschebild zeigt sich in den behandelten Schnitten eine Vermehrung der Asche gegenüber den unbehandelten Schnitten, die vor allem die Epidermis, aber auch, wenn auch in schwächerem Maße, das darunter gelegene Bindegewebe betrifft (Fig. 9—12).

Aus der Gruppe 5 der Benade'schen Einteilung haben wir außer dem Lehm den Bad Homburger Tonschlamm in unserer Untersuchung mit einbezogen.

Die Tone sind mechanische oder chemische Zersetzungsprodukte von Gesteinen mit wenig oder gar keiner organischen Substanz. Beim Vorherrschen von Eisenverbindungen nennt man das Produkt Lehm. Der Homburger Tonschlamm wird in Bad Homburg seit vielen Jahren mit großem Erfolg bei einer Reihe von chronischen Leiden zu Packungen verwandt. Er wird meist mit Homburger Ludwigsbrunnen, selten auch mit Wasser, einige Tage angesetzt und in einem Rührwerk, das von einem Dampfmantel umgeben ist, intensiv durchmengt und auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Chemisch besteht der Tonschlamm wie der Lehm zum größten Teil aus Kieselsäure, die als Quarz und Kaolin vorliegt, und aus Aluminium (Kaolin und Tonerde-Gel), außerdem enthält er Eisen als Hydroxyd und Kalzium als Sulfat und Karbonat. Ganz unbedeutend ist die organische Substanz (unter 1 Proz.). Die Reaktion ist neutral. — Durch seine hervorragenden physikalischen Eigenschaften bildet der Tonschlamm eine wertvolle Ergänzung der uns für die physikalische Behandlungsweise zur Verfügung stehenden Schlamme. Wasserkapazität und Sedimentvolumen sind größer als bei allen anderen Mineralschlammen, ebenso das Wärmehaltvermögen. Lediglich die Stoffe, die gequollene, organische Substanz enthalten, besitzen eine höhere Wärmehaltung (Moore, Pelose, Schlick). Diese physikalischen Eigenschaften beruhen vor allem auf dem hohem Aufteilungsgrad des Tonschlammes. 72 Proz. seiner Anteile sind unter 20 μ groß.

Zu unseren Versuchen haben wir den gewöhnlich in der Praxis zu Packungen verwandten Schlamm durch Sieben noch weiter getrennt, so daß wir drei verschiedene Korngrößen für unsere Packungen bekamen. Korngröße I mit 0,15 mm Durchmesser, Korngröße II mit 0,30 mm, Korngröße III mit 0,75 mm. Der Tonschlamm der Korngröße I fühlte sich etwa wie fein ausgemahlenes Weizenmehl an und bei der Durchmischung mit Wasser oder Mineralbrunnen zeigte er eine Weichheit und Plastizität, die jeden anderen von uns untersuchten Schlamm bei weitem übertraf. Dadurch wird auch rein subjektiv keine andere Packung so angenehm und zart empfunden wie die feine Tonschlammpackung. Wir

Fig. 5
Fall 2 Gesamtaschebild der unbehandelten Haut.

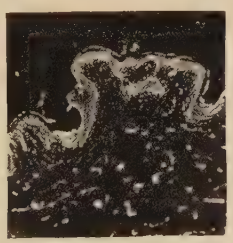


Fig. 6
Fall 2 Kalkaschebild der unbehandelten Haut.

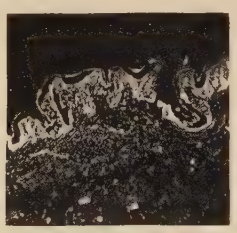


Fig. 9
Fall 3 Gesamtaschebild der unbehandelten Haut.

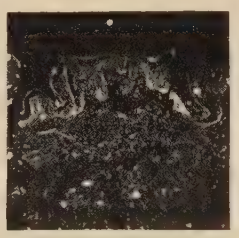


Fig. 10
Fall 3 Kalkaschebild der unbehandelten Haut.

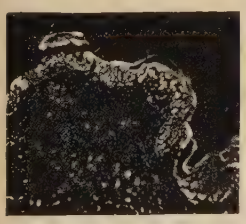


Fig. 7
Fall 2 Gesamtaschebild der behandelten Haut.

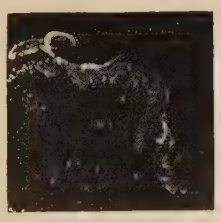


Fig. 8
Fall 2 Kalkaschebild der behandelten Haut.

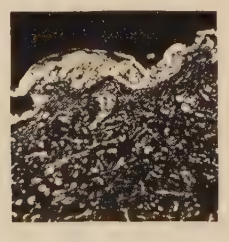


Fig. 11
Fall 3 Gesamtaschebild der behandelten Haut.

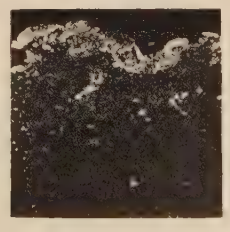


Fig. 12
Fall 3 Kalkaschebild der behandelten Haut.

haben die mit frischem Homburger Ludwigsbrunnen bereiteten Packungen in Temperaturen von 48—50° verabreicht.

3. Tonschlamm I (Homburger Heilton).

In den nun folgenden Fällen wurden außer dem Gesamt- und Kalkaschebild auch die Phosphate, Magnesium, Eisen und Kieselsäure nachgewiesen und zwar sowohl im behandelten wie im unbehandelten Gesamt- und Kalkbild. Wir beschränken uns aber auf eine Beschreibung der einzelnen Bilder und den Versuch der Erklärung der Ergebnisse. — Die Gesamtasche erscheint vor allem in der Epidermis des behandelten Schnittes vermehrt. Dieser Befund wird durch die beiden Kalkbilder noch erhärtet, bei denen das behandelte Bild die Vermehrung der Asche in der Epidermis noch deutlicher erscheinen läßt als das entsprechende Gesamtbild. Sowohl die Gesamt- wie auch die unlöslichen Phosphate (letztere im Kalkaschebild nachgewiesen) zeigen geringe Zunahme in den behandelten Schnitten, beim Magnesium dagegen konnten wir nur im Kalkbild eine deutliche Vermehrung feststellen. Eisen zeigte zwischen den behandelten und unbehandelten Bildern keinen Unterschied. Die Kieselsäure ist seltsamerweise in Epidermis und Bindegewebe nach Behandlung etwas stärker. Eine Resorption von Kieselsäure aus dem Tonschlamm ist wohl nicht möglich, weil sie dort nur in unlöslichen Verbindungen vorliegt. In dem Ludwigsbrunnen, mit dem die Tonschlammpackung zubereitet war, ist zwar lösliche Kieselsäure vorhanden, jedoch in so geringer Konzentration (in 1000 Teilen Brunnen sind nur 0,0187 g Kieselsäure), daß die Vermehrung im behandelten Schnitt damit nicht erklärt werden kann, ganz abgesehen von der entscheidenden Frage, ob überhaupt eine Resorption von gelösten Substanzen durch die Haut erfolgt. Wenn wir die Vermehrung der Kieselsäure in den behandelten Schnitten nicht durch Aufnahme von außen erklären können, so müssen wir wohl annehmen, daß innerhalb der Hautzellen Innenverschiebungen stattgefunden haben.

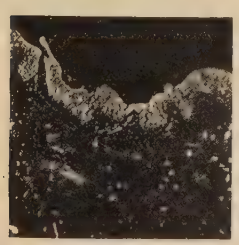


Fig. 13
Fall 5 Gesamtaschebild der unbehandelten Haut.

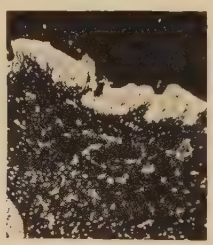


Fig. 14
Fall 5 Gesamtaschebild der behandelten Haut.

4. Fig. 13—14): Tonschlamm II (Korngröße 0,30 mm) Homburger Heilton.

Die Vorbereitungen waren die gleichen wie bei Fall 3. Gesamt- und Kalkasche sind nach der Behandlung in der Epidermis vermehrt, die Phosphate im behandelten Gesamtbild erheblich verstärkt, ohne Veränderung dagegen die unlöslichen Phosphate im Kalkbild. Ähnlich verhält sich Magnesium. Die Kieselsäure ist wie in Fall 3 sowohl im Bindegewebe wie in der Epidermis geringgradig, aber doch deutlich feststellbar im behandelten Schnitt vermehrt.

5. Tonschlamm III (Korngröße 0,75 mm) Homburger Heilton.

Durch die Größe der Schlammteilchen wird die Packung auf der Haut recht rauh. Die physikalischen Verhältnisse sind gegenüber den feinen Tonschlammen weitgehend geändert, infolgedessen ist die Einwirkung auf die Haut lange nicht so intensiv wie bei den feinen Packungen. Da sich die Haut dieses Probanten schlecht veraschte, ist die Beurteilung sehr schwer und muß äußerst vorsichtig vorgenommen werden. Die beiden Gesamtaschen zeigen keine deutliche Differenz, während in den Kalkaschen die Basalschicht der Epidermis des behandelten Schnittes als verstärkt anzusehen ist. Auch die behandelten Gesamtphosphate erscheinen gegenüber den Schnitten der unbehandelten Haut leicht verstärkt. Magnesium und Eisen erscheinen unverändert, die Kieselsäure aber ist im behandelten Präparat mit Sicherheit als abgeschwächt zu bezeichnen. Im Vergleich zu den Ergebnissen der feinen Tonschlammpackungen sind die Verschiebungen im Salzgehalt in diesem Fall recht gering.

6. Kreide von Rügen.

Als weiteren Stoff aus Gruppe 5, der ähnlich wie Schlamm physikalisch-therapeutisch benutzt wird, haben wir die Rügener Kreide und ihre Einwirkung auf den Salzgehalt der menschlichen Haut untersucht. Der Kreideschlamm besteht zum größten Teil aus Kalkspatpulver; Reste von Kieselalgen sind in untergeordneter Menge vorhanden. Auch die spurenweise auftretende organische Substanz rührt von Kieselalgen her. Die physikalischen Eigenschaften sind ähnlich wie beim Homburger Tonschlamm als sehr günstig anzusprechen. Die Wasserkapazität liegt nur um ein geringes unter dem Wert des Homburger Tonschlammes und das Sedimentvolumen ist sogar noch größer. Der Kreideschlamm ist äußerst feinkörnig, 89,1 Proz. seiner Teilchen sind unter 10 μ groß. Infolgedessen ist das Wärmehaltvermögen ein sehr großes und die Wärmekonvektion sehr gering. Kreideschlamm wird sowohl zu Bädern wie auch zu Packungen benutzt. Wir applizierten eine mit gewöhnlichem Wasser hergestellte Packung von 45° C. Die Deutung der Aschenbilder ist nicht ganz einfach. Im Gesamtaschenbild kann man wohl von einer Vermehrung im

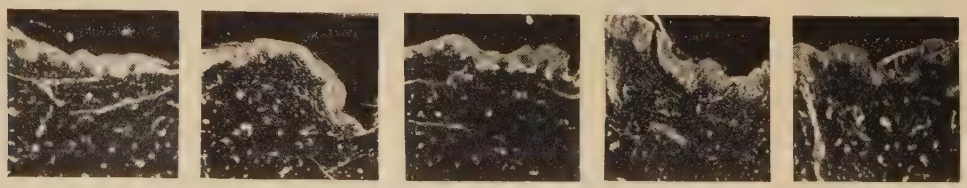


Fig. 15. Aschenbilder normaler, unbehandelter Haut von fünf verschiedenen Versuchspersonen.

behandelten Schnitt sprechen, wobei besonders das massige, dicke, salzreiche Epithel gegenüber dem lichter und locker erscheinenden des unbehandelten Schnittes auffällt. Im Bindegewebe sind die Salzmengen in beiden Schnitten als gleich anzusehen. Das Kalkbild hat durch die Behandlung keine bedeutsamen Verschiebungen erfahren und ist in beiden Schnitten als gleich zu werten. Recht gut paßt zu diesen Befunden das Ergebnis des Phosphatnachweises, das im behandelten Kalkbild dagegen keinen Unterschied anzeigt. Magnesium, Eisen und Kieselsäure wiesen zwischen den behandelten und unbehandelten Schnitten keine Abweichungen auf.

Bei den folgenden Fällen beschränken wir uns auf eine Beschreibung der Aschenbilder.

7. Schlickpackung von Wilhelmshavener Schlick (48°).

Der Schlick wird in den Schlußgebieten der großen deutschen Ströme dadurch gebildet, daß sich kleinste, im Wasser der Flüsse vorhandene organische und anorganische Teilchen, die sogenannte Trübe oder das Geschwebe zu Boden setzen. Die organischen Teilchen bestehen zum größten Teil aus abgestorbenen Mikroben und kleinen Lebewesen, die durch Fäulnisprozesse unter Sauerstoffabschluß grundlegend verändert werden. An anorganischen Bestandteilen ließen sich Schwefel-Eisenverbindungen nachweisen, die dem naturfrischen Schlamm die eigenartige blauschwarze Färbung verleihen. Ferner wurden Schwefel- und kohlensaurer Kalk, Hydrate von Al und Fe, Schwefel-, Phosphor-, Kieselsäure, sowie alle im Nordseewasser enthaltenen löslichen Salze festgestellt. Die organische Substanz macht etwa 4—8 Proz. der Trockensubstanz aus und enthält gemäß ihrer Entstehung auch Fette, Eiweiß, Amine und Ammoniak. Die therapeutische Anwendungsform ist sowohl die lokale Applikation als auch das Vollbad, und zwar werden kalte, indifferente und heiße Temperaturen verordnet. Bei der Schlickanwendung ist die einfache Schlammwirkung mit der Wirkung der Meeressole kombiniert.

Zu unseren Untersuchungen haben wir eine Schlickpackung von 48—50° 30 Minuten lang auf die rechte Rückenseite einwirken lassen. — Die Gesamtaschebilder der behandelten Haut zeigen gegenüber den unbehandelten Vergleichsbildern starke Vermehrung der Asche im subepithelialen Bindegewebe, während die Epidermis unverändert erscheint. Im Gegensatz dazu sehen wir im Kalkbild des behandelten Gewebes im Epithel eine deutliche Vermehrung der Salze, während hier im subepithelialen Bindegewebe von einer Veränderung nicht gesprochen werden kann. Die Phosphate erscheinen im Bindegewebe des behandelten Gesamtaschebildes leicht vermehrt, im Kalkbild ohne deutliche Differenz. Magnesium ist in beiden behandelten Schnitten leicht vermindert, während sich für Eisen und Kieselsäure Gleichheit im behandelten und unbehandelten Schnitt ergab.

8. Pelosepackung.

Zu den hydratogenen Bildungen der natürlichen Schlamme gehört auch die Pelose als Vertreter der Binnenseebildungen. Die Pelose stammt aus dem Schollener See in der Mark Brandenburg und ist als ein verschlammtes Sediment anzusprechen, das sich aus abgestorbenem Plankton gebildet hat. Sie ist ausgezeichnet durch einen hohen Gehalt an organischen Substanzen. In 100 Teilen Trockensubstanz sind 45 Proz. organische Stoffe, und zwar hauptsächlich Pektine, Albuminoide, Pflanzenschleim und Ulminate. Die anorganischen Mineralstoffe bestehen aus Verbindungen des K, Ca, Fe, Si, Na usw. Die Pelose reagiert alkalisch und wirkt infolgedessen nicht adstringierend auf die Haut wie die Moorbäder. Die große Plastizität und Homogenität des Schollener Schlammes machen seine Anwendung beim Patienten sehr beliebt.

Wir benutzten zu unseren Untersuchungen eine mit gewöhnlichem Leitungswasser zubereitete Packung von etwa 48—50° C. Bedeutsame Verschiebungen im Aschebild lassen sich in diesem Fall nicht nachweisen, weder im Gesamt- noch im Kalkbild. Auch die übrigen nachgewiesenen Elektrolyte zeigen zwischen den behandelten und unbehandelten Schnitten keine Unterschiede.

9. Fango.

Eine weit wichtigere Rolle in der physikalischen Therapie als die eben geschilderten hydratogenen Bildungen spielen die Schlamme vulkanischen Ursprungs. Einen deutschen Vertreter dieser Gruppe haben wir im Eifelfango, der den ausländischen Produkten zum mindesten gleichwertig ist. Fango ist immer ein Produkt vulkanischer Tätigkeit. Er ist eine an anorganischen Substanzen, wie kohlen- und schwefelsaurer Kalk, Quarzsand, Tonerde und Schwefeleisen reiches Material mit zahlreichen Kieselpanzern untergegangener Diatomeen, Spongiennadeln usw., und enthält keinerlei organische Stoffe. Fango reagiert neutral. Fango ist ausgezeichnet durch eine große Wärmekapazität, geringe Wärmekonvektion und relativ geringe Wärmeleitfähigkeit sowie durch eine große Plastizität. Die Anwendung ist deswegen sehr angenehm. Zu unseren Untersuchungen haben wir eine mit gewöhnlichem Leitungswasser zubereitete Packung von 48° C 30 Minuten einwirken lassen. Die entsprechenden Gesamtaschebilder zeigen im Epithel keine Differenzen, während das subepitheliale Gewebe im behandelten Schnitt deutlich stärker salzhaltig ist. Auch im Kalkbild ist ein Unterschied zwischen behandelt und unbehandelt nicht herauszulesen. Eine Verschiebung des Salzgehaltes der Epidermis hat demnach bei der Fangopackung nicht in dem Maße stattgefunden, daß sie durch unsere Methode offenbart würde. Magnesium und die Phosphate sind in den behandelten Schnitten gegenüber den Vergleichspräparaten schwächer. Sonderbarerweise zeigt die Kieselsäure ein abweichendes Verhalten: sie ist im behandelten Schnitt vermehrt, sowohl im Epithel als auch im Bindegewebe. Doch ist auch dieser Befund sicher als Zufallsbefund zu werten, er konnte aber an verschiedenen Schnitten sichergestellt werden.

10. Fangat.

Da die Grundsubstanz des Fangats der Eifelfango ist, seien die Ergebnisse nach einer Fangatpackung an dieser Stelle besprochen. Fangat ist ein Handelsprodukt, das in der Hauptsache aus Eifelfango besteht, der mit Glyzerin, Acidum boricum und Acidum benzoicum zu einer dicken, zähen, nicht fließenden Breimasse zusammengemischt ist. Fangat wird gebrauchsfertig in Blechdosen versandt und in denselben im Wasserbad auf die gewünschte Temperatur erhitzt (in unserem Fall auf 50° C) und ohne

noch mit Wasser besonders zubereitet zu werden, auf die Haut gebracht.

Die Aschenbilder beweisen eine gut gelungene Veraschung. Im Epithel der Gesamtasche ist eine sichtbare Salzverschiebung mit Sicherheit auszuschließen, das darunter gelegene Bindegewebe zeigt jedoch nach Behandlung leichte Vermehrung. Man darf sich durch die Dicke der Epidermis im behandelten Schnitt nicht täuschen lassen. Diese Unterschiede sind durch eine unglückliche Schnittführung des Mikrotommessers entstanden und man muß zum Vergleich genau gleich dicke Partien wählen. — In den Kalkbildern könnte man eher von einer Vermehrung in der Epidermis des behandelten Schnittes sprechen; jedenfalls sind aber auch hier die Unterschiede sehr gering. Für eine Vermehrung im behandelten Kalkbild spricht auch der von uns festgestellte stärkere Ausfall der Magnesium- und Phosphatreaktion im Kalkbild. Außerdem sind die Phosphate auch im behandelten Gesamtaschebild verstärkt, und zwar hauptsächlich im Bindegewebe. Kieselsäure und Eisen zeigen konstante Verhältnisse. Sehr deutlich zeigt sich auch hier wieder sowohl im behandelten als auch im unbehandelten Schnitt das Fehlen fast sämtlicher Kalksalze in dem dicht unter dem Epithel gelegenen Bindegewebe.

11. Moorbad.

Das Moor wurde in Form eines Moorvollbades von 42° verabreicht. Verwendet wurde Rhönmoor aus der Nähe von Gersfeld, aus dem sogenannten Roten Moor, das nach dem Ausreifen mit Homburger Ludwigsbrunnen zubereitet wird. Das Rhönmoor ist ein Hochmoor mit ganz hervorragenden thermischen Eigenschaften. Hochmoore enthalten im Gegensatz zu den Flachmooren nur sehr wenig Mineralsalze. Der chemischen Zusammensetzung nach besteht das Rhönmoor zum allergrößten Teil aus organischen Bestandteilen. In 1000 g absolut trockener Substanz sind im ganzen nur 12,16 g anorganische Salze, die hauptsächlich Fe-, Ca-, Mg- und S-Verbindungen enthalten. — Der Homburger Ludwigsbrunnen, mit dem das Moorbad bereitet wurde, ist ein schwach sauer reagierendes Wasser, das eine ganze Reihe von Salzen enthält, außerdem beträchtliche Mengen freier Kohlensäure.

Beim Vergleich der Gesamtaschenbilder kann man in diesem Falle von einer deutlichen Vermehrung der Salze im behandelten Schnitt sprechen, die hauptsächlich das Epithel betrifft. Im Bindegewebe liegen in beiden Schnitten gleiche Salzmengen vor. Das Kalkbild zeigt auch in der Epidermis keine sichtlichen Veränderungen. Magnesium ist sowohl im Gesamt- wie im Kalkbild in den behandelten Schnitten schwächer, dagegen sind die Gesamtphosphate im behandelten Schnitt vermehrt, die unlöslichen Phosphate aber vermindert. Eisen und Kieselsäure sind ohne Veränderung.

Außer den Mooren und Schlammen haben wir in unserer Arbeit noch eine Reihe weiterer physikalisch-therapeutischer Prozeduren zu unseren Versuchen benutzt. Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei dem gewöhnlichen Wasserbad.

12. Wasserbad von 36° C.

Es fällt auf, daß die Gewebsstruktur der Aschenbilder der unbehandelten Haut viel besser erhalten ist als bei den behandelten Schnitten. Woran das liegt, läßt sich schwer sagen. Beide Schnittserien wurden zu gleicher Zeit im gleichen Ofen verascht. Ob die Behandlung (Wasserbad von 36°) an dem schlechteren Gelingen der Veraschung schuld ist (Quellung?), ist noch ungeklärt, doch durchaus denkbar. Für unsere vergleichenden Untersuchungen können wir daher in diesem Fall nur die Epidermis und das dicht darunter gelegene Bindegewebe benutzen.

Im Gesamtaschenbild hat es den Anschein, als ob die obersten Schichten des Epithels im behandelten Schnitt etwas weniger Aschen enthielten als im unbehandelten Vergleichspräparat. Noch klarer wird dieser Unterschied im Kalkbild. Hier sieht man deutlich eine Verminderung der Salze im behandelten Schnitt. Für die Bilder der übrigen von uns nachgewiesenen Elektrolyte gilt sinngemäß das gleiche wie für die Gesamtasche.

13. Wasserbad von 42° C.

Ähnliche Verhältnisse wie bei Fall 12 liegen bei dem heißen Bad von 42° vor. Allerdings ist hier der thermische Reiz ein viel stärkerer, mithin die Wirkung viel intensiver. Die Unterschiede zwischen den entsprechenden behandelten und unbehandelten Schnitten sind aber eigenartigerweise im Vergleich zu den Ergebnissen des vorigen Falles nur sehr geringfügig. Vielleicht kann man bei vorsichtiger Beurteilung im Bindegewebe des behandelten Gesamtaschenschnittes von einer geringen Vermehrung der Asche sprechen. Das Epithel zeigt keine Differenz, ebensowenig kann beim Vergleich der beiden Kalkbilder von einem Unterschied die Rede sein. Die behandelten Gesamtphosphate erscheinen leicht vermehrt, während die übrigen von uns nachgewiesenen Salze unverändert geblieben sind.

14. Heißluftbad.

Die Versuchsperson wurde 30 Minuten in den Heißluftkasten gesetzt und der ganze Körper mit Ausnahme des Kopfes intensiv behandelt. Im Anschluß an diese Prozedur wurde sofort die Exzision vorgenommen. Die Veraschung gelang nur sehr unvollkommen. Soweit es sich beurteilen läßt, scheint die Epidermis im behandelten Schnitt etwas salzreicher zu sein als im unbehandelten. Das Kalkbild zeigt zwischen den behandelten und unbehandelten Schnitten keinen Unterschied.

15. Dampfdusche.

Mittels eines feinen Dampfstrahlrohres wurde die rechte Rückenseite eine halbe Stunde lang intensiv geduscht. Die Aschenbilder zeigen zwischen den behandelten und den unbehandelten Schnitten keine wesentlichen Unterschiede, weder im Gesamt- noch im Kalkaschenbild. Eine Beurteilung des subepithelialen Bindegewebes ist leider wegen des schlechten Ausfallens der Veraschung nur in beschränktem Maße möglich. Jedenfalls ist die Verschiebung des Salzgehaltes der Haut sehr gering.

16. Künstliches Kohlensäurebad A.

Aus einer Kohlensäurebombe wird mit Hilfe eines Apparates das Gas in gewöhnliches Leitungswasser geleitet und das so vorbereitete Wasser als Badewasser benutzt. Die Temperatur betrug etwa 32° C, die Dauer 30 Minuten. Die Aschenbilder der Schnitte der behandelten Haut zeigen sowohl im Gesamtaschen- wie Kalkaschenbild eine deutliche Vermehrung der Aschenmenge. Die übrigen Elektrolyte wurden in diesem wie auch in den folgenden

Fällen mit Rücksicht auf das spärliche Material, das zu den Untersuchungen zur Verfügung stand, nicht nachgewiesen.

17. Künstliches Kohlensäurebad B.

In der Badeflüssigkeit wurde mit Hilfe von 250 g Natriumbikarbonikum und 400 g Ameisensäure die Kohlensäure entwickelt. Auch in diesem Fall können wir Verschiebungen im Salzgehalt der Haut mit Sicherheit annehmen. Die Aschenbilder der behandelten Haut zeigen im Gesamtaschen- wie im Kalkaschenbild deutliche Vermehrung der Aschenmenge, die vor allem im Epithel in die Augen fällt.

18. Natürliches Kohlensäurebad (Homburger Sprudelbad mit Ludwigsbrunnen).

Der Homburger Ludwigsbrunnen hat einen relativ hohen natürlichen Kohlensäuregehalt. Wegen des schlechten Ausfallens der Veraschung der unbehandelten Hautschnitte besteht leider keine Vergleichsmöglichkeit in diesem Falle. Zwar sind die Schnitte der behandelten Haut im Vergleich zu unbehandelten Schnitten anderer Versuchspersonen ungewöhnlich aschereich. Trotzdem müssen wir von einer Beurteilung dieses Falles absehen.

20. Entkohlensäuertes natürliches Homburger Mineralbad.

Die Aschenbilder der behandelten Haut zeigen im Epithel gegenüber den unbehandelten Schnitten eine Vermehrung der Aschenmenge, die sowohl im Gesamtaschenbild als auch im Kalkbild deutlich sichtbar ist.

Zwecks besserer Übersicht seien die einzelnen Ergebnisse noch einmal an Hand der Tabelle I aufgeführt:

Tabelle I. Vergleich der behandelten Gesamt- und Kalkaschenbilder mit den unbehandelten Aschenbildern der gleichen Versuchspersonen.

Physik.-therap. Prozedur	Gesamtasche	Kalkasche
Lehmbad kalt	——	——
Lehmbad kalt	—	—
Lehmbad warm	+	+
Hbg. Tonschlamm I	++	++
Hbg. Tonschlamm II	++	++
Hbg. Tonschlamm III	○	+
Schlickpackung	+	++
Pelosepackung	○	○
Fangopackung	+	○
Fangatpackung	+	+
Kreidepackung	+	○
Moorbad	++	+
Heißluftbad	+	○
Wasserbad I	—	——
Wasserbad II	○	○
Künstl. CO_2-Bad (Apparat)	+	+
Künstliches CO_2-Bad (Salz)	+	+
Entkohlensäuertes Hbg. Mineralbad	+	+

Zeichenerklärung.

\+ Aschenmenge im behandelten Schnitt leicht vermehrt.

++ Aschenmenge im behandelten Schnitt deutlich vermehrt.

—— Aschenmenge im behandelten Schnitt deutlich vermindert.

— Aschenmenge im behandelten Schnitt leicht vermindert.

○ Kein Unterschied zwischen behandeltem und unbehandeltem Schnitt.

Zusammenfassung.

1. Ziel der Arbeit war die Feststellung von Veränderungen des Mineralsalzgehaltes der Haut nach verschiedenen physikalisch-therapeutischen Prozeduren.

2. Als Untersuchungsmaterial diente menschliche Haut.

3. Die Gewebsteilchen wurden nach der Schnittveraschungsmethode von Liesegang im elektrischen Ofen verascht und die Aschenbilder von behandelter und unbehandelter Haut der gleichen Versuchsperson auf den Gehalt an Gesamt- und Kalkasche (teilweise auch Eisen-, Magnesium-, Kieselsäure- und Phosphatasche) geprüft.

4. Bei einer Reihe von Prozeduren wurde eine deutliche Verschiebung des Salzgehaltes beobachtet.

a) Deutlich weniger Asche (als das unbehandelte Vergleichsbild) enthält das Aschenbild nach einem Süßwasserbad von 36° sowie nach den Lehmbädern von 18° C.

b) Deutliche Vermehrung nach beiden Tonschlammpackungen (Körnung I = 0,15 mm und Körnung II = 0,30 mm), dem Moorbad, der Schlickpackung sowie nach den beiden Kohlensäurebädern.

c) Leichte Vermehrung nach der Fango-, Fangat- und Kreidepackung, dem warmen Lehmbad, dem Heißluftbad sowie nach dem entkohlensäuerten Homburger Mineralbad.

d) Keine Verschiebung im Salzgehalt nach dem Wasserbad von 42°, der Pelosepackung.

5. Beim Vergleich der unbehandelten Aschenbilder verschiedener Personen fällt die weitgehende Übereinstimmung in der Anordnung wie auch in der Menge der Gesamtaschen und der einzelnen Elektrolyte auf (siehe Fig. 15).

6. Gleiche physikalisch-therapeutische Prozeduren bewirken bei verschiedenen Personen die gleichen Verschiebungen im Salzgehalt.

* * *

Zum Schlusse unserer Betrachtungen ist es mir ein Bedürfnis, unserer Mitarbeiterin Frl. E. Knees für die große Mühe und Sorgfalt, mit der sie mir bei Anfertigung der Präparate geholfen hat, zu danken.

Aus dem Universitätsinstitut für physikalische Therapie Frankfurt a. Main und dem Universitätsinstitut für Quellenforschung und Bäderlehre, Bad Homburg (Dir.: Prof. Dr. Lampert).

Veränderungen des Mineralsalzgehaltes der Darmschleimhaut nach peroraler Verabreichung von Mineralwässern. (Veraschungsmethode nach Liesegang.)

Von O. Rieß und W. Strauch (Frankfurt a. M.).

(Eingegangen im September 1939)

Die therapeutische Wirksamkeit von Mineralwassertrinkkuren ist auf Grund unserer klinischen Erfahrung heute gesichert. Doch kann man sich über den eigentlichen Wirkungsmechanismus zur Zeit nur sehr unklare Vorstellungen machen. Zum Teil sind die wirksamen Substanzen in den Heilquellen in so geringer Menge enthalten, daß eine Beeinflussung des Mineralstoffwechsels in irgendeiner Form bisher noch nicht nachgewiesen werden konnte; anderseits sind unsere Kenntnisse über den Mineralhaushalt unseres Körpers noch sehr mangelhaft und die Bedingungen, die zu einer Transmineralisation besonders in der Darmschleimhaut führen, unbekannt [Wiechowski und Straub (20)], so daß Versuche, die sich um eine Klärung der Wirkungsweise von Mineralwassertrinkkuren bemühen, gerechtfertigt erscheinen.

Es ist naheliegend, zunächst einmal die Veränderungen am primären Einwirkungsort, nämlich der Darmschleimhaut selbst, zu prüfen. Als Methode wurde die Schnittveraschung nach Liesegang (7) benutzt. Geprüft wurde die Einwirkung von Leitungswasser, Quellwasser von Neu-Selters, Odenwaldsprudel und Elisabethenbrunnen von Bad Homburg auf die Scheimhaut des Magen-Darmkanals der Ratte.

Die Versuche wurden an zwei Gruppen von Tieren vorgenommen. Bei der ersten Gruppe wurde in Narkose der Bauchraum eröffnet, ein Abschnitt des Magens bzw. des Darmes distal und proximal unterbunden und dann in diesen isolierten Teil das Mineralwasser injiziert, anschließend wurde der Bauchraum wieder geschlossen. Nach einer Einwirkungszeit von durchschnittlich 30 Minuten erfolgte eine abermalige Öffnung des Bauches, um aus dem zu untersuchenden Darmabschnitt das Material zur weiteren Bearbeitung zu entnehmen.

In einer zweiten Gruppe wurden die Versuchstiere 4 Tage mit Hafer gefüttert und erhielten dann das Mineralwasser per os. Nach durchschnittlich 30 Minuten wurden Proben aus verschiedenen Abschnitten des Magen-Darmkanals exzidiert und in derselben Weise wie die Präparate der Gruppe 1 verarbeitet.

Die Gewebsstücke kamen sofort nach der Operation für die Dauer von 48 Stunden zur Fixation in absoluten Alkohol (über Kupfersulfat stehend), wurden dann in Paraffin eingebettet und geschnitten (10 μ dick). Nach Entparaffinierung konnten sie dem Veraschungsprozeß im Muffelofen unterworfen werden. Die Veraschung begann bei 150° C; die Temperatur wurde $^1/_2$stündl. um 50° bis zu 500° gesteigert. Nach einer Dauer von 6 Stunden war der Veraschungsprozeß beendet. Es ist wichtig, die Abkühlung langsam vorzunehmen, da sonst Ascheteilchen abspringen und damit das Bild wesentlich stören.

Auf diese Weise erhalten wir Bilder, die das Gesamtaschebild des Gewebes darstellen. Auf die verschiedenen Verkohlungsstadien, die zu diesem Endbild führen, haben wir bewußt verzichtet, da es uns vor allem darauf ankam, in einem einwandfrei darzustellendem Stadium Vergleichsbilder für die verschiedenen Einflüsse zu erhalten. Daß aber gerade die Verkohlungsbilder für die mineralische Feinstruktur der Gewebe wertvolle Aufschlüsse zu liefern vermögen, sei nach unseren Eindrücken auch hier bestätigt [vgl. Herrmann und Eicken (4 und 5)].

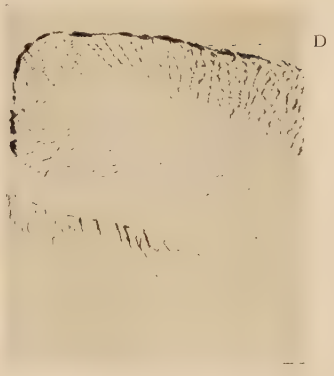
Weitere Aufschlüsse über Menge und Lagerung der Salze in der Darmwand liefern diejenigen Aschebilder, in denen die einzelnen Komponenten der Gesamtasche dargestellt sind: Nach den Vorschriften von Schultz-Brauns (13—18) wird das Gesamtaschepräparat angehaucht; dabei werden die wasserlöslichen Kalziumsalze in die praktisch unlöslichen Karbonate übergeführt. Durch Ausspülen der Präparate mit Aqua dest. kann man diese Salze dann isolieren. Weitere Bearbeitung dieses Rückstandes zeigt nun, daß sich darin außer Kalziumkarbonaten auch noch Magnesiumsalze und Phosphate befinden. Die Magnesiumsalze und Phosphate lassen sich sowohl im Gesamtaschenpräparat als auch im Kalkaschenpräparat nachweisen, so daß wir von jedem histologischen Bezirk sechs verschiedene Spodogramme[1]) [Gans (1)] aus unmittelbarer Umgebung zur Verfügung haben.

Zum Nachweis der Magnesiumsalze in der Gesamt- und Kalkasche folgten wir den Vorschriften von F. Herrmann (s. o.).

[1]) $\dot{\eta}$ $\sigma\pi o\delta\acute{o}\varrho$ = die Asche.

1

2



3

4

5

6

7

8

9

10

11

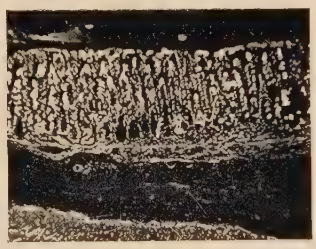

12

Fig. 1. Gesamtaschebild der Schleimhaut des Magens einer unbehandelten Ratte. **Fig. 2.** Kalkaschebild zu Fig. 1. **Fig. 3.** Darstellung der Magnesiumsalze im Gesamtaschebild von Fig. 1. D = Mineralische Deckschicht. **Fig. 4.** Darstellung der Phosphate im Gesamtaschebild von Fig. 1. **Fig. 5.** Darstellung der Magnesiumsalze im Kalkaschebild von Fig. 2. **Fig. 6.** Darstellung der Phosphate im Kalkaschebild von Fig. 2. **Fig. 7.** Darstellung der Magnesiumsalze im Gesamtaschebild der Dickdarmschleimhaut einer unbehandelten Ratte. **Fig. 8.** Darstellung der Phosphate im Gesamtaschebild der Magenschleimhaut einer behandelten Ratte (Leitungswasser). **Fig. 9.** Gesamtaschebild der Magenschleimhaut einer behandelten Ratte (Wasser der Quelle von Neu-Selters). **Fig. 10.** Darstellung der Magnesiumsalze im Gesamtaschebild von Fig. 9. **Fig. 11.** Darstellung der Phosphate im Gesamtaschebild von Fig. 9. **Fig. 12.** Gesamtaschebild der Dickdarmschleimhaut einer behandelten Ratte (Wasser der Quelle von Neu-Selters).

Zunächst werden die Präparate mit einer 1proz. kolloiden wässerigen Tetraoxyanthrachinonlösung unter Zusatz von Antipyrin und basischem Chinin gefärbt (3 Minuten) und dann mit einer 10proz. Antipyrinlösung und destilliertem Wasser von 40—50° C nachgespült.

Die Phosphate werden als Eisenphosphate mit Hilfe einer konzentrierten Eisenazetat-Natriumazetatlösung gefärbt und durch die Berlinerblaureaktion zur Darstellung gebracht. [Ausführliche Beschreibung der sehr schwierigen Technik findet sich bei Röhlinger (12)].

Die so gewonnenen Bilder wurden photographisch aufgenommen, die Magnesium- und Phosphatsalze wurden dem Original entsprechend nachgezeichnet. Die zuverlässigte Methode zur Auswertung der Bilder ist zur Zeit noch die einfache vergleichende Betrachtung. Ein photometrisches Verfahren, das eine exakte Beurteilung hinsichtlich der Quantität, jedoch nicht der Lagerung, gestattet, wird noch ausgearbeitet.

Obgleich bereits V. Raspail 1833 versuchte, durch Mikroveraschung von Gewebsschnitten Einblick in die mineralische Struktur der Gewebe zu gewinnen, so hat doch erst die Veraschungsmethode von Raphael E. Liesegang aus dem Jahre 1910 die Grundlage für eine umfangreiche Forschung geschaffen. Verbessert wurde die Methode in der Folgezeit durch Policard (10), Okkels (11), Henkel (3), Tschopp (19) und Schultz-Brauns (13—18). Durch die Untersuchungen von Gans und Herrmann (2) wissen wir heute, daß im Bereich entzündlich veränderten Gewebes alle darstellbaren Salze angereichert sind. Ebenso bewirkt Höhensonnenbestrahlung der Haut eine Vermehrung der Kalk- und Gesamtasche. Kühtz (6) beschreibt eine zweiphasige Reaktion im Aschenbild der Haut nach Röntgenbestrahlung, wobei er eine bestimmte Gesetzmäßigkeit im Verhältnis der Salze zueinander nachweisen konnte. Auch im pathologisch veränderten Gewebe (Brustdrüse und Schilddrüse) hat Meltzer (8 und 9) charakteristische Salzverschiebungen gefunden.

Wenn nun schon die äußere Haut auf verschiedene Reize mit deutlichen Änderungen des Salzgehaltes antwortet, so war die Annahme nicht unbegründet, daß auch die Darmschleimhaut gerade auf den Reiz eines Mineralwassers mit einer Transmineralisation reagiert. Diese Vermutung hat sich uns, wie im folgenden gezeigt wird, auch bestätigt.

Bei Betrachtung der unbehandelten Schleimhaut des Magens (s. Fig. 1—6) fällt zunächst auf, daß sich der Hauptaschenanteil im Bereich der Drüsenschläuche findet; ob es sich hier um Bestandteile des Drüsenparenchyms selbst oder um einen feinen Mineralmantel handelt, der die einzelnen Teile der Drüse umgibt, kann nicht entschieden werden. Jedenfalls erinnert die Aschenstruktur in großen Zügen an den gefärbten Schnitt. Sehr ausgeprägt ist weiterhin eine zusammenhängende Deckschicht in der äußersten Zone des Epithels, die lediglich an den Drüsenmündungen unterbrochen wird. An ihr sind, wie Fig. 3—6 zeigen, alle Salze beteiligt, während in den übrigen Teilen des Gewebes schwankende Mengen von Kalzium-, Phosphor- und Magnesiumsalzen zu beobachten sind. Diese stoffliche Differenzierung der Deckschicht zeigt sich auch darin, daß bei etwas unvorsichtiger Behandlung leicht eine artifizielle Schuppung zu sehen war. Das Auftreten einer solchen zusammenhängenden mineralischen Deckschicht wurde auch von Herrmann und Eicken (s. o.) für die Mundschleimhaut beschrieben; unter Rücksichtnahme auf die anatomische Nomenklatur sprechen beide Autoren von einem Stratum corneoidale. Im Gesamt- sowie im Kalkaschenbild zeigt sich weiterhin eine deutliche unterschiedliche Verteilung der Magnesiumsalze und der Phosphate: Während die Magnesiumsalze vor allem im Epithel anzutreffen sind, bevorzugen die Phosphate das Bindegewebe und darin besonders die Gefäßscheiden. Magnesiumsalze sind in den Gefäßscheiden kaum anzutreffen.

Auch die unbehandelte Dickdarmschleimhaut zeigt dieselben Verhältnisse wie die Magenschleimhaut; ausgeprägte mineralische Deckschicht in der äußersten Zone des Epithels, Anordnung der meisten Aschenbestandteile in Richtung der Drüsenschläuche, bevorzugte Lokalisierung der Magnesiumsalze im Epithel und der Phosphate im Bindegewebe.

Injiziert man einer Ratte nach 14 Tagen Haferfütterung (Standardnahrung für alle Versuchstiere) Leitungswasser in ein unterbundenes Darmstück, so tritt zwar eine leichte Verschiebung der Phosphate in die Epithelschicht auf, aber im großen und ganzen bleibt das Bild unverändert (s. Fig. 8).

Ein auffallender Befund im Aschebild der Magenschleimhaut läßt sich jedoch nach Behandlung mit Quellwasser von Neu-Selters erheben. Zunächst ist eine deutliche Vermehrung der Gesamtasche im Epithel festzustellen, die sich in einer gröberen Struktur der Aschesäulchen zeigt (s. Fig. 9). Auch die Kalkasche ist vermehrt. Zu beachten ist weiterhin, daß die mineralische Deckleiste stellenweise völlig fehlt, so daß hier die den Drüsenschläuchen entsprechenden Aschestrukturen frei endigen. Während die Magnesiumsalze noch immer in der Hauptsache auf das Epithel beschränkt bleiben, zeigen die Phosphate eine gleichmäßige Durchtränkung des ganzen

Präparates (s. Fig. 10 und 11). Diese beschriebenen Verschiebungen im Mineralbild lassen sich sowohl an Präparaten, die nach Injektion des Selterwassers ins Darmlumen als auch nach Darreichung per os gewonnen wurden, nachweisen. Die Dickdarmschleimhaut zeigt dieselben Veränderungen (s. Fig. 12).

Nicht minder deutlich sind die Veränderungen, die nach einer Behandlung mit Odenwaldsprudel auftreten. Bei erhaltener Deckschicht zeigt sich eine deutliche Verminderung der Kalkasche. Merkwürdigerweise kommen nun auch die Magnesiumsalze im Bindegewebe in reichlicher Menge vor. Die Phosphate erscheinen gegenüber den Magnesiumsalzen im ganzen stark vermehrt und sind homogen in allen Gewebsschichten verteilt.

Ähnliche Aschenbilder lassen sich nach Einwirkung von Bad Homburger Elisabethenquelle beobachten; weitgehende Verminderung der Kalkasche bei erhaltener, allerdings teilweise gelockerter mineralischer Deckschicht. Im Gegensatz zum Odenwaldsprudel bewirkt jedoch die Elisabethenquelle eine deutliche Vermehrung der Magnesiumsalze, während die Phosphate nur hauchdünn angedeutet sind.*)

Die Untersuchungen über die Einwirkung von drei Mineralwässern (Quellwasser von Neu-Selters, Odenwaldsprudel und Elisabethenbrunnen von Bad Homburg) auf die Darmschleimhaut mit Hilfe der Schnittveraschungsmethode nach Liesegang haben ergeben, daß alle drei Wässer deutlich nachweisbare Verschiebung in der Lagerung der Mineralsalze verursachen, und zwar ist die Art der Transmineralisation für jede Quelle besonders charakterisiert. Von einer weiteren Deutung der Ergebnisse wurde bewußt Abstand genommen, bis umfangreichere Untersuchungen vorliegen.

* * *

Zum Schlusse der Arbeit möchten wir unserer technischen Assistentin, Frl. E. Knees, für die große Mühe, mit der sie uns bei den Operationen sowie bei Anfertigung der Präparate geholfen hat, danken.

*) Da die Aschebilder, wie sie nach Einwirkung von Odenwaldquelle und Homburger Elisabethenquelle bei wahrheitsgetreuer Wiedergabe nur hauchdünne Konturen zeigen, wurde auf eine Reproduktion verzichtet. Die Originalbilder können im Universitätsinstitut für Physikalische Therapie, Frankfurt a. M., eingesehen werden.

Schrifttum.

1. O. Gans, Arch. Dermatologie **161**, 607 (1930).
2. O. Gans und E. Herrmann, Zbl. Hautkrkh. **45**, 674 (1933).
3. O. Henkel, Abderhalden, Hdb. d. biol. Arb.meth. Abderh. Abs. V, Teil 2, 1471 (Berlin 1929).
4. E. Herrmann, Z. Mikroskopie **49**, 313 (1932).
5. E. Herrmann und E. Eicken, Arch. Dermatologie **165**, 494 (1932).
6. E.-H. Kühtz, Über den Einfluß der Röntgenbestrahlung auf das anorganische Gewebegerüst der Haut. Diss. (Frankfurt a. Main 1938).
7. R. E. Liesegang, Biochem. Z. **28**, 412 (1910).
8. H. Meltzer, Arch. klin. Chir. **184**, 191 (1936).
9. H. Meltzer und Heuser, Arch. klin. Chir. **4** (1939).
10. M. A. Policard, Arb. exper. Zellforschg **11**, 375 (1931).
11. M. A. Policard und Okkels, Hdb. d. biol. Arb. meth. Abderh. Abs. V, S. 1816 (Berlin 1931).
12. H. Röhlinger, Die Bedeutung der Schnittveraschungsmethode und der Kapillaranalyse für die physikalische Therapie. Diss. (Frankfurt a. Main 1937).
13. O. Schultz-Brauns und Schönholz, Arch. Gynäkol. **136**, 503 (1929).
14. O. Schultz-Brauns, Virchow's Arch. **273**, 1 (1929).
15. O. Schultz-Brauns, Verh. Dtsch. path. Ges. **26**, 153 (1931).
16. O. Schultz-Brauns, Klin. Wschr. **1931** I, 113.
17. O. Schultz-Brauns, Zbl. Path. **50**, 273 (1931).
18. O. Schultz-Brauns, Z. Mikroskopie **48**, 161 (1931).
19. E. Tschopp, Hdb. d. mikroskop. Anatomie **1**, (Berlin 1929), 559.
20. Wiechowski und Straub, Auf dem Kongreß der deutschen Gesellschaft f. Inn. Med. in Kissingen, April 1924: Ref. v. E. Starkenstein, Dtsch. med. Wschr. **27** (1924).

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Bestimmung der Polarität von Oberflächen durch polymere Adsorption.

Von P. A. Thiessen und E. Beger (Berlin).

(Eingegangen am 13. Sept. 1939.)

Bei der Erforschung organischer Körper im festen Zustand kommt der Erkundung der Oberfläche besondere Bedeutung zu. Sie ist es, die in erster Linie das Verhalten des Körpers sowohl in energetischer wie in stofflicher Hinsicht gegenüber dem umgebenden Medium bedingt[1]). Deshalb ist die Kenntnis ihres Aufbaus, besonders bei asymmetrischen Verbindungen, nicht nur vom theoretischen Gesichtspunkt aus wichtig, sondern sie ist auch von praktischem Interesse für die zahllosen Erscheinungen, denen Grenzflächenvorgänge zugrunde liegen.

Feste Körper, die im Verbande des Moleküls Gruppen verschiedener Wirksamkeit enthalten, können auf mehreren Wegen hinsichtlich der Besetzung ihrer Oberflächen geprüft werden.

Die Benetzbarkeit bzw. Messung des Benetzungswinkels zwischen Oberfläche und aufgetropfter Flüssigkeit ermöglicht Rückschlüsse auf den Charakter der Oberfläche[2]). Die Methode der Elektronenbeugung an Oberflächen ergibt ebenfalls wesentliche Hinweise auf die Oberflächenbesetzung von Kristallen[3]). Ein von anderen Grundvoraussetzungen ausgehendes Verfahren ist die Bestimmung des Adsorptionsgrades organischer Farbstoffe an Oberflächen, über die im folgenden berichtet werden soll.

Besonders geeignete Grundsysteme für unsere Untersuchungen sind die aliphatischen Mono- und Dikarbonsäuren, bei denen die Möglichkeit der Oberflächenbesetzung durch Gruppen verschiedener Wirksamkeit klar zutage tritt. Liegen bei den einfachen Fettsäuren die nicht polaren CH_3-Gruppen außen, so ist ein paraffinähnliches Verhalten zu erwarten. Bilden dagegen die polaren COOH-Gruppen die Oberflächenbesetzung, so müssen sich die Monokarbonsäuren analog verhalten wie die Dikarbonsäuren in kristallographisch entsprechenden Flächen, bei denen in den Ebenen senkrecht zur langen Molekülachse einzig eine polare Oberfläche möglich erscheint. Für zuverlässige Schlüsse aus Adsorptionsmessungen an kristallisierten Karbonsäuren sind gut ausgebildete, nicht zu kleine Kristallflächen erforderlich, die trotz größter Sorgfalt bis jetzt noch nicht verwirklicht werden konnten. Die besonders bei Dikarbonsäure noch vorhandenen mikroskopischen Unstetigkeitsstellen können, wenn sie nahe genug zusammenliegen, durch mittelbare Adsorption die eigentliche Oberflächenadsorption überdecken[4]) und zu Fehlschlüssen führen.

Wir gingen deshalb nicht von natürlich gewachsenen Kristallflächen aus, sondern von größeren Testflächen, die gleichmäßig herstellbar sind, den molekularen Schichten.

Die Kenntnis der molekularen Schichten geht zurück auf A. Pockels[5]). Die Schulen von Langmuir und Harkins[6]) entwickelten diese Untersuchungen zu einem Gebiete von großer wissenschaftlicher und praktischer Bedeutung. Anwendungsmöglichkeiten von großer Tragweite öffnete die von K. Blodgett[7]) gefundene Methode zur Herstellung von Aufbaufilmen, d. h. das Aufbringen der auf Flüssigkeitsoberflächen hergestellten molekularen Schichten auf eine feste Trägerunterlage.

Die Oberfläche der aus der Lösung auftauchenden Schichten hat immer hydrophoben Charakter. Ändert man das p_H der Lösung, so zeigen sich deutlich Unterschiede im Aufbau der abgehobenen Schichten. Zwar bleibt die Oberfläche noch hydrophob, aber an Stelle von 2 nacheinander auf den festen Träger aufziehenden Schichtlagen (bei einem $p_H = 7$) hebt sich bei einem $p_H = 9$ jeweils nur eine Schichtdicke ab[8]). Auch die Kontaktpotentiale der beiden Arten von Schichten zeigen wesentliche Unterschiede[9]). Den Aufbau der als Y-Film bezeichneten Schichtart hat man sich etwa wie in untenstehendem Schema vorzustellen.

Die bezeichnete Lage der geradzahligen Schichten beim Y-Film stützt sich auf die Erfah-

[1]) P. A. Thiessen, Angew. Chem. **51**, 318 (1938).
[2]) P. A. Thiessen und E. Schoon, erscheint demnächst.
[3]) P. A. Thiessen und Th. Schoon, Z. physik. Chem. Abt. A **36**, 216 (1937); **39**, 385 (1938).
[4]) J. H. de Boer, Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen (Leipzig 1937).
[5]) A. Pockels, Nature **43**, 437 (1891); R. Brill, Z. Elektrochem. **44**, 459 (1938).
[6]) Siehe Literaturzusammenstellung in N. K. Adam, The Physics and Chemistry of Surfaces (Oxford 1938).
[7]) K. Blodgett, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1007 (1935).
[8]) K. Blodgett, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1007 (1935); Langmuir, Science **87**, 493 (1938).
[9]) W. Harkins und R. Mattoon, Physic. Rev. **53**, 911 (1938); E. F. Porter und J. Wymann, J. Amer. chem. Soc. **59**, 2746 (1937); **60**, 1083 (1938).

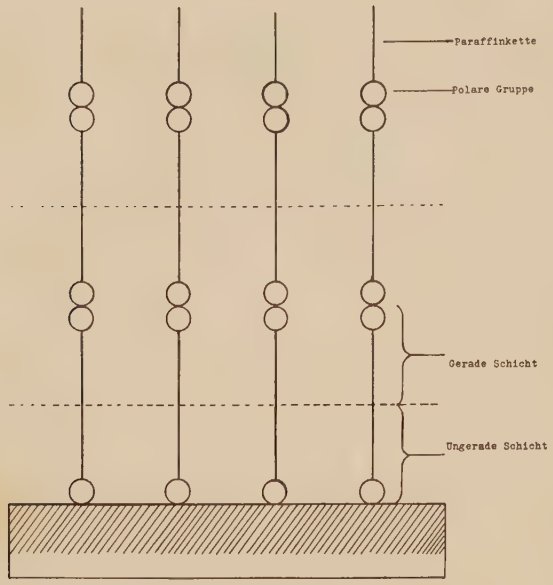


Fig. 1. Y-Schicht: $p_H = 7{,}0$.

rung, daß diese Schichten nicht in Luft erhalten werden können. Versucht man nämlich, den Aufbauvorgang nach einer geradzahligen Schicht zu unterbrechen, indem man vor dem Herausbewegen des Trägers die Einfachschicht vom Wasser abwischt, so gleitet die auf dem Träger befindliche geradzahlige Schicht auf das Wasser zurück. Ein direkter Beweis für die Lage der Karboxylgruppe geradzahliger Schichten zur Unterlage wurde in der vorliegenden Untersuchung erbracht mit Hilfe polymerer Adsorption von Farbstoffen.

Flächen verschiedenen Polaritätsgrades zeigen ein verschiedenes adsorptives Verhalten. Besonders deutlich tritt das zutage bei kolloiden oder polymerisierenden Farbstoffen, etwa den von G. Scheibe und Mitarbeitern[10]) untersuchten Polymethinfarbstoffen. Diese zeigen in wässerigen Lösungen eine vom Konzentrationsgrad abhängige völlige Umwandlung der Adsorptionskurve. Letztere wird bedingt durch Zusammenlagerung der Farbstoffmoleküle zu Doppelmolekülen, dann zu einem Polymerisat, das ca. 150 Farbstoffmoleküle enthält. Dabei lagern sich die positiven Farbstoffionen und die Elektronen zusammen, während die negativen Gegenionen eine verhältnismäßig große Beweglichkeit behalten. Scheibe[11]) nimmt bei diesem reversiblen Vorgang an, daß eine neuartige Summierung von Quanten zu einer Einheit auftritt, innerhalb deren Energie- oder Elektronenaustausch stattfinden kann ohne Energieverlust.

Bringt man Lösungen von Polymethinfarbstoffen zwischen zwei feste Wände (Glas-, Quarz- oder Kristallplatten), so ändert sich die Lage des Absorptionsbandes mit der Natur der adsorbierenden Oberfläche, während die Intensität des Bandes weitgehend unabhängig ist von der Konzentration[12]). Die messende Verfolgung dieser polymeren Adsorption an definierten molekularen Schichten erscheint geeignet, eine noch unbekannte Oberfläche hinsichtlich ihres Polaritätsgrades zu kennzeichnen.

Experimenteller Teil.

Die Herstellung der Aufbaufilme erfolgte nach der von K. Blodgett[13]) angegebenen Methode. Es wurde ein mit Glasplatten ausgelegter Messingtrog $60 \times 14 \times 1$ cm verwendet, dessen Ecken und Kanten sorgfältig mit gereinigtem Paraffin abgedichtet waren, um die störende Verunreinigung durch metallische Ionen[14]) fernzuhalten. Die Substratlösung für die Filme wurde hergestellt aus in Zinnkühlern doppelt destilliertem Wasser, dem Ba-Ionen in einer Konzentration von 10^{-4} mol. und $KHCO_3$ zur Pufferung zugesetzt waren[15]). Das p_H der Lösungen wurde kolorimetrisch bestimmt mit Hilfe der Indikatorenreihe von Sörensen. Für die nachstehenden Versuche betrugen die Werte 7,0—7,2. Die zur Anwendung gelangende Stearinsäure wurde sorgfältigst gereinigt durch Veresterung und mehrfaches Umkristallisieren[16]).

Der Vorbehandlung der Glasträger wurde besondere Sorgfalt zugewandt, um ein Haften der ersten Schicht zu gewährleisten. Die Reinigung erfolgte mittels heißer Chromschwefelsäure und Leitfähigkeitswasser. Das Aufbringen der Schichten auf die Glasunterlage geschah durch zur Schicht senkrechtes Auf- und Ab-Bewegen des Glases mit Hilfe einer von Hand betätigten Winde unter gleichzeitiger Zeitbeobachtung. Eine einfache Kontrolle des Aufziehens der Schichten auf die Unterlage bildete ein auf die Schicht aufgebrachtes Teilchen von Talkum, dessen Bewegung mit Hilfe einer einfachen Meßvorrichtung verfolgt werden konnte.

[10]) G. Scheibe und Mitarbeiter, Angew. Chem. **49**, 563 (1936); **50**, 51, 212 (1937); **51**, 19 (1938); Naturwiss. **25**, 75, 475 (1937); **26**, 412 (1938); Kolloid-Z. **82**, 1 (1938).

[11]) G. Scheibe, loc. cit.

[12]) G. Scheibe, Kolloid-Z. **82**, 11 (1938).

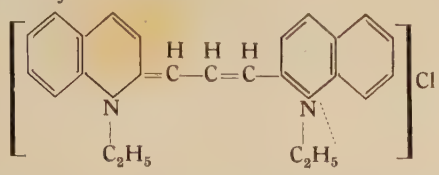
[13]) K. Blodgett, loc. cit.

[14]) J. Langmuir und V. J. Schaefer, J. Amer. chem. Soc. **59**, 2400 (1937).

[15]) K. Blodgett und J. Langmuir, Physic. Rev. **51**, 964 (1937).

[16]) Vgl. P. A. Thiessen und J. Stauff, Z. physik. Chem. Abt. A **176**, 397 (1936).

Die Anfärbung der Aufbauschichten wurde mit Pinazyanolchlorid



durchgeführt, das aus dem handelsüblichen Jodid[17]) durch Umsetzen mit AgCl gewonnen wurde.

Da es nicht möglich ist, die Bildung von Aufbauschichten nach dem Eintauchvorgang bei einer geradzahligen Schicht durch Herausziehen des Trägers zu unterbrechen, erfolgte die Anfärbung folgendermaßen: Die in einem bekannten Wasservolumen senkrecht eingetaucht gehaltenen Aufbauschichten wurden auf beiden Seiten von Farbstofflösung während abgestoppter Zeiten umspült. Ungeradzahlige Schichten wurden durch Herausheben des Trägers in der üblichen Weise gewonnen und im übrigen entsprechend behandelt. Das kurzdauernde Wässern und Trocknen bei ungeradzahligen und geradzahligen Aufbauschichten geschah ebenfalls genau gleichartig. Aus diesem Grunde ist es gerechtfertigt, aus dem durch Extinktion gemessenen Anfärbungsgrad Rückschlüsse auf die Polarität der Flächen zu ziehen.

Die Extinktionsmessungen wurden durchgeführt mit Hilfe des lichtelektrischen Kolorimeters von Schmidt[18]), das durch eine einfache Haltevorrichtung für die Glasträger ergänzt wurde. Als Lichtquelle diente eine Hg-Spektrallampe mit vorgeschaltetem Monochromatfilter. Die störenden Schwankungen der Wechselspannung wurden durch Vorschalten von Eisenwasserstoff-Widerständen möglichst ausgeschaltet. Hinsichtlich der Meßgenauigkeit ist zu beachten, daß das Schmidt'sche Kolorimeter mit einer Sperrschichtzelle arbeitet, deren Photostrom bei kleinen Lichtintensitäten nicht mehr absolut parallel der eingestrahlten Lichtintensität geht[19]).

Die noch meßbare Extinktion der ungeradzahligen Schicht kann auf unvollständige Ausrichtung der Moleküle innerhalb der Schicht zurückgeführt werden.

Tabelle I.

Nr.	Zahl der Schichten	Art der Schicht	Farbstoffkonzentration	Extinktion
57	19	ungeradzahlig	10^{-4}n	0,071
59	20	geradzahlig	10^{-4}n	0,131

Die Unterschiede in der Extinktion der beiden Schichten sind jedoch so groß, daß sie nur in einer völlig verschiedenen Orientierung der Moleküle ihre Erklärung finden können.

Diskussion.

Die ungleiche Extinktion der untersuchten Flächen ist in verschiedener Hinsicht von Bedeutung:

Einmal ist hierdurch ein direkter Beweis für den Aufbau der auf Trägerunterlagen aufgebrachten Filmschichten erbracht. Aus der polymeren Adsorption ergibt sich, daß in den bei einem $p_H \sim 7$ entstehenden Y-Schichten die geradzahligen Komponenten mit der polaren Gruppe von der Trägerunterlage weg orientiert sind, während bei den ungeradzahligen Schichten die nicht polaren Gruppen nach außen gerichtet sind.

Zum anderen wurde ein Verfahren geschaffen, definierte Testschichten polaren Charakters reproduzierbar zu untersuchen und an ihnen die polymere Adsorption von Farbstoffen messend zu verfolgen.

Weiterhin ermöglicht diese Methode Rückschlüsse auf die molekularen Vorgänge in Seifenlösungen, die besonders hinsichtlich der Theorie der Waschwirkung von Bedeutung sind. Mit Hilfe der polymeren Adsorption wird ein ganz analoges Verhalten gefunden wie durch Untersuchung der Oberflächenspannung von Seifenlösungen[20]).

Die an makroskopischen Testflächen entwickelte Methode zur Bestimmung des Polaritätsgrades von Oberflächen mit Hilfe polymerer Adsorption von Farbstoffen wird gegenwärtig quantitativ ausgebaut und auf die Untersuchung natürlich gewachsener Kristallflächen angewendet.

[17]) Der I. G. Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen, danken wir für die Überlassung wertvollen Ausgangsmaterials.

[18]) Schmidt, Z. Instrumentenkunde **55**, 336, 357 (1935).

[19]) Hamaker und Beezhold, Physica **1**, 119 (1934).

[20]) Hierüber wird in Gemeinschaft mit J. Stauff später berichtet werden.

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.

Zur Charakterisierung des Überganges von amorphem EisenIIIoxydhydrat in α-Fe_2O_3 durch Sorptions- und katalytische Messungen.

41. Mitteilung von R. Fricke und Mitarbeitern über aktive Stoffe.[1])

Von R. Fricke und H. Wiedmann (Stuttgart).

(Eingegangen am 28. Juli 1939)

Mit Alkali aus Lösung gefälltes, röntgenographisch amorphes EisenIIIoxydhydrat verwandelt sich bei einfachem Lagern langsam, bei Erwärmung schneller in α-FeIIIoxyd und Wasser[2]). Wir machten es uns zur Aufgabe, die Zwischenzustände dieser Umwandlung etwas näher zu untersuchen. Als Untersuchungsmethoden verwandten wir außer Röntgenaufnahmen Bestimmungen der Adsorptionswärme von CO_2 und der Katalyse des H_2O_2-Zerfalles.

Die Präparate

Präparatenreihe I: In eine lebhaft umgerührte Lösung von 240 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$ in 6 Liter Wasser wurden in dünnem Strahl 7,4 Liter 4,73proz. wässerige NH_3-Lösung einlaufen gelassen. Anschließend wurde soviel verdünnte NH_3-Lösung nachgegeben, daß die Lösung gerade schwach alkalisch reagierte. Nach dem Abgießen der Mutterlauge wurde der Niederschlag 10mal mit je 20 Liter destilliertem Wasser dekantiert und nach dem Filtrieren auf einer Glassinternutsche bis zur NO_3-Freiheit ausgewaschen („Ringprobe"). Es wurde nur in Gefäßen aus Jenaer Geräteglas gearbeitet. Das Präparat wurde im elektrischen Trockenofen bei 60° getrocknet, in einer Achatreibschale fein zerrieben, dann in einem Exsikkator über P_2O_5 im Ölpumpenvakuum 48 Stunden vorgetrocknet und schließlich mit einer dreistufigen Hg-Diffusionspumpe unter Ausfrieren des Quecksilberdampfes mit fester Kohlensäure und Absorption des Wasserdampfes mit P_2O_5 bis auf einen Enddruck von 10^{-4} mm ausgegast:

Präparat I (20°); Glühverlust 9,17 Proz.

Aus diesem Präparat wurden vier weitere hergestellt, indem in einer im lebhaft gerührten Ölbad auf 100, 150, 200 bzw. 300° erhitzten Trockenpistole neben kaltem P_2O_5 unter Vakuumerzeugung mit einer dreistufigen Quecksilberdiffusionspumpe in der soeben genannten Weise solange erhitzt wurde, bis sich ein Vakuum von 10^{-4} mm Hg konstant eingestellt hatte. Die Erhitzungszeiten waren 3, $2^1/_2$, $2^1/_4$ bzw. 2 Stunden.

Präparate: I (100°); I (150°); I (200°); I (300°).

Glühverluste: 8,02 Proz.; 5,05 Proz.; 3,12 Proz.; 0,35 Proz.

Bei der röntgenographischen Untersuchung unter vergleichbaren Intensitätsbedingungen[3]) (Fe-Strahlung) lieferten die Präparate Debyeogramme, auf welchen schon von I (20°) an relativ scharfe Linien des α-Fe_2O_3 zu sehen waren. Bei I (20°) waren die Linien aber noch sehr schwach [gerade eben erkennbar nur 104, 110, 124 und 030[3a])]. Mit steigender Erhitzungstemperatur wurden immer mehr Linien mit zunehmender Schärfe sichtbar. Aber erst bei I (300°) waren alle Linien bis zu den höchsten Ablenkungswinkeln vorhanden. Zwischen I (200°) und I (300°) war auch die Zunahme der Intensität der Linien besonders stark[4]).

Bei längerem Lagern über P_2O_5 nahm der Wassergehalt der Präparate noch etwas ab [I (20°) z. B. in 10 Monaten von 9,17 auf 8,64 Proz., I (100°) in 8 Monaten von 8,02 auf 7,6 Proz.]. Der Oxydgehalt nahm dementsprechend zu.

Präparatenreihe II wurde ganz entsprechend hergestellt, nur mit dem Unterschied, daß reineres (Merck, pro anal.) und erheblich weniger Ferrinitrat verarbeitet wurde. Im übrigen entsprach die Darstellung von II (20°) und II (200°) ganz derjenigen von I (20°) und I (200°). Aus II (200°) wurde durch 3stündiges Nachtempern bei 200° an freier Luft noch ein weiteres Präparat „II (200°) nachgetempert" hergestellt. Wassergehalte: II (20°) 8,66 Proz.; II (200°) 2,67 Proz.; II (200°) nachgetempert 2,2 Proz.

Der Charakter der Präparatenreihe II war wegen des anderen Ausgangsmateriales ein anderer als der der Präparatenreihe I, was sich zunächst schon darin äußerte, daß alle oben ge-

[1]) 40. Mitteilung von R. Fricke und H. Keefer, Über chemische Unterschiede verschieden aktiver Zustände derselben Kristallart. Ber. Dtsch. chem. Ges. **72**, 1573 (1939).

[2]) Vgl. z. B. R. Fricke und L. Klenk, Z. Elektrochem. **41**, 617 (1935).

[3]) Vgl. z. B. R. Fricke, R. Schnabel und K. Beck, Z. Elektrochem. **42**, 881 (1936).

[3a]) hexagonale Indizierung.

[4]) Die Intensität der Debyeogramme ähnlicher Temperungsreihen vgl. bei R. Fricke und L. Klenk, loc. cit.

nannten Präparate der Reihe II röntgenographisch amorph waren.

Präparatenreihe III entstand analog zu Präparatenreihe II, nur unter Verarbeitung von größeren Mengen. Aus dem Ausgangsoxydhydrat III (20°), welches noch einen Wassergehalt von 9 Proz. besaß, wurden hergestellt:

III (150°) in 3 Stunden. Wassergehalt 3,8 Proz.
III (200°) in 3 Stunden. Wassergehalt 2,2 Proz.
III (250°) in $3^1/_2$ Stunden. Wassergehalt 1,2 Proz.

Aus III (250°) wurde in 3 Stunden gewonnen III (300°). Wassergehalt 0,8 Proz.

Auch diese Präparatenreihe war weitgehend röntgenographisch amorph. Nur auf dem Debyeogramm von III (300°) waren einige schwache Interferenzen des α-Fe_2O_3 zu sehen (102; 104; 110; 124; 030; 113; 116 und 204).

Präparatenreihe IV wurde wiederum analog hergestellt, nur mit dem Unterschied, daß die Erhitzungen der Trockenpistole nicht im Ölbad, sondern im elektrischen Tiegelofen, also bezüglich der Temperatur weniger gut definiert und außerdem erheblich länger als bei Reihe III durchgeführt wurden. Die Präparate waren: IV (20°), H_2O-Gehalt 10,6 Proz.; IV (200°), Erhitzungszeit 4 Stunden, H_2O-Gehalt 0,62 Proz.; IV (300°), aus IV (200°), Erhitzungszeit $3^3/_4$ Stunden, H_2O-Gehalt 0,40 Proz.

IV (20°) war röntgenographisch amorph, IV (200°) ergab schon ein Debyeogramm mit den elf stärksten Interferenzen des α-Fe_2O_3. Auf dem Debyeogramm von IV (300°) waren diese Interferenzen verstärkt und um fünf weitere vermehrt.

Adsorption und Adsorptionswärme von CO_2 an den Präparaten der Reihe I[5]).

Das für diese Messungen verwandte Kalorimeter[6]) ist in Fig. 1 wiedergegeben.

Hierin bedeutet A einen mit einem Heizband umwickelten zylindrischen Aluminiumblock, dessen untere Öffnung durch eine mit feinem Kupferpulver gefüllte flache Kupferbüchse verschlossen ist. Das Ganze ruht, von Asbestwolle umgeben, in einem Mantel aus verzinktem Eisenblech, der auf dem Schienenwagen W aufsitzt. Im Aluminiumblock A steckt der elektrische Thermoregulator T und ein in $^1/_{10}$ Grade geteiltes Normalthermometer. Heizband und Thermoregulator waren für Kalorimetrierungen bei höheren Temperaturen vorgesehen.

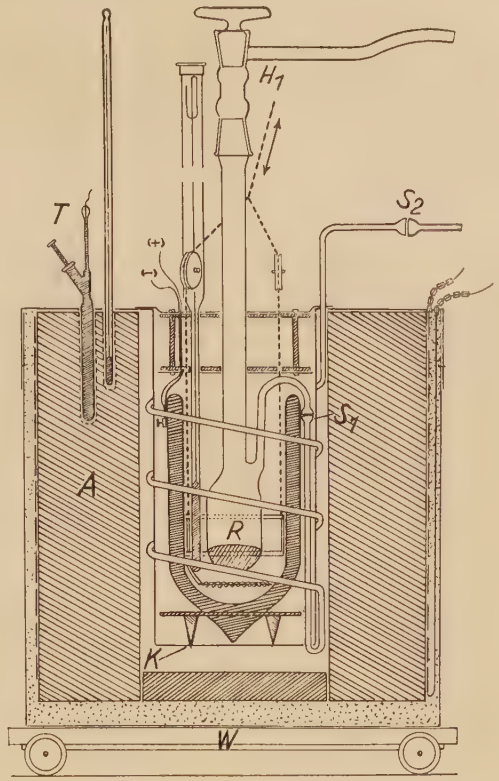


Fig. 1

Im Inneren des Aluminiumblockes befindet sich die Kupferbüchse K, in der auf einem kupfernen Dreifuß ein Weinhold-Becher ruht. In letzterem befindet sich ganz unten eine Heizspirale aus Konstantan (11,31 Ohm) für die elektrische Bestimmung des Wasserwertes, darüber das mit dem betr. Eisenoxyd beschickte Reaktionsgefäß R und der untere Teil des Beckmann-Thermometers (geteilt in $^1/_{500}$ Grade, auf tausendstel Grade geeicht von der P. T. R.).

Der Weinhold-Becher war bei den Messungen mit etwa 900 ccm Paraffinöl beschickt. Für die Rührung befanden sich, an über zwei Rollen laufenden Neusilberkettchen aufgehängt, im Weinhold-Becher zwei mit entsprechenden Öffnungen versehene und miteinander verbundene kreisrunde Messingscheiben, welche mit Hilfe der Kettchen und eines Synchronmotors auf und ab bewegt werden konnten.

Das Reaktionsgefäß R trug oben einen Schliff und darauf den Hochvakuumhahn H_1, der die

[5]) Bezüglich der Messung der Adsorption von CO_2 an EisenIIIoxyden und EisenIIIoxydhydraten vgl. H. W. Kohlschütter, Z. physik. Chem. Abt. A **170**, 20 (1934) (pseudomorphe und amorphe Präparate), weiter N. Nikitin, Z. anorg. allg. Chem. **155**, 359 (1296) sowie A. Ruer und J. Kuschmann, Z. anorg. allg. Chem. **154**, 77 (1926).

[6]) Bezüglich der Messung von Gasadsorptionswärmen vgl. z. B. A. Magnus und M. Braner, Z. anorg. allg. Chem. **151**, 140 (1926) sowie A. Magnus und W. Kälberer, Z. anorg. allg. Chem. **164**, 345 und 357 (1927).

Verbindung zur Vakuumleitung herstellte. Die Zuführung des zu adsorbierenden Gases erfolgte über den Kugelschliff S_2 hinweg durch die außen um den Kupferbecher K gelegte Glasrohrschlange (Temperierung), dann durch den innerhalb des Kupferbechers liegenden Kugelschliff S_1 hinweg in das Reaktionsgefäß hinein.

Den Wasserwert des Kalorimeters bestimmten wir wie früher beschrieben[7]), nur mit dem Unterschied, daß unter Verwendung eines Zeiss-Stromschalters die Ein- und Ausschaltung des Stromes mit der Ein- und Ausschaltung der Stoppuhr automatisch gekoppelt wurde, wie in Fig. 2 dargestellt ist.

Hierdurch wurde eine wesentliche Fehlerquelle in der Zeitbestimmung behoben.

Die vorkommenden Wasserwerte lagen zwischen 406 und 416 cal/Grad.

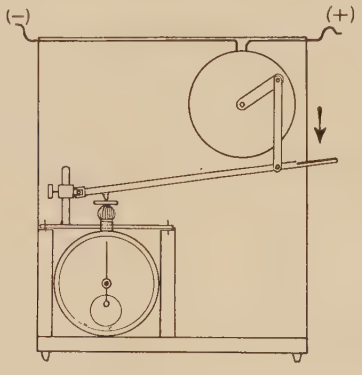


Fig. 2

Für die Adsorptionsversuche wurden jedesmal 10 g Substanz verwandt. Das zu adsorbierende Kohlendioxyd wurde durch Erhitzen von $PbCO_3$ (pro anal. Merck) entwickelt. Das gut getrocknete Gas gelangte in einen auf 0,1° genau temperierten, mit dem CO_2 mehrfach vorgespülten Vorratsbehälter von genau bekanntem Volumen, welcher mit einem seinem Innenvolumen nach genau definierten Manometer von ebenfalls bekannter Temperatur verbunden war. Auch das Innenvolumen des Reaktionsgefäßes R und der Verbindung von R zum Vorratsbehälter war genau bekannt, so daß die Differenz des nach Druckausgleich zwischen R und dem Vorratsbehälter theoretisch (unter Berücksichtigung des Substanzvolumens) zu erwartenden und des tatsächlich sich einstellenden Druckes die adsorbierte CO_2-Menge nach der van der Waals'schen Gleichung zu berechnen gestattete.

Von einer weiteren Schilderung der Einzelheiten der zum Kalorimeter gehörigen Zusatzapparatur und Hochvakuumanlage kann hier abgesehen werden.

Die Messungen wurden alle bei 20° ausgeführt. Die Reaktionsperioden dauerten durchschnittlich 15—20 Minuten, die ΔT-Werte lagen zwischen 0,037 und 0,265°.

Für einen theoretischen Anfangsdruck des CO_2 (nach Verteilung des Gases zwischen dem Vorratsbehälter und dem Reaktionsgefäß R) von 649 mm Hg und eine Temperatur von 20° C ergaben sich die in Tabelle I wiedergegebenen adsorbierten Mengen und Adsorptionswärmen. Die Wassergehalte der vor den Versuchen schon länger über P_2O_5 gelagerten Präparate I (20°) —I (150°) waren etwas kleiner als direkt nach der Herstellung (vgl. oben).

Tabelle I.

Präparat	I (20°)	I (100°)	I (150°)	I (200°)	I (300°)
Wassergehalt	8,64 Proz.	7,6 Proz.	4,0 Proz.	3,12 Proz.	0,35 Proz.
Ads. Millimole CO_2 pro 10 g Oxyd	8,97	8,65	8,43	7,45	1,50
cal/10 g Oxyd	100,5	90,0	84,8	76,5	15,1
cal/Millimol CO_2	11,2	10,4	10,0	10,25	10,05

Man erkennt aus der Tabelle eine Abnahme der adsorbierten Mengen CO_2 mit steigender Vorerhitzungstemperatur. Ganz besonders stark ist diese Abnahme beim Übergang von I (200°) zu I (300°), die, wie oben schon erwähnt, mit einer ganz besonders starken Zunahme der Durchkristallisation der Präparate verbunden war. Wie man weiter sieht, ist die Adsorptionswärme pro Millimol CO_2 bei I (20°) deutlich größer als bei den anderen Präparaten.

Untersuchung der Präparate an Hand der Katalyse der H_2O_2-Zersetzung.

1. Die für die Messungen benutzte Apparatur ist in Fig. 3 wiedergegeben.

Hierin bedeutet R das aus dünnwandigem Jenaer Geräteglas bestehende Reaktionsgefäß. Es trug in seiner unteren Verjüngung eine Glas-

[7]) Vgl. z. B. R. Fricke und J. Lüke, Z. Elektrochem. **35**, 631 (1929).

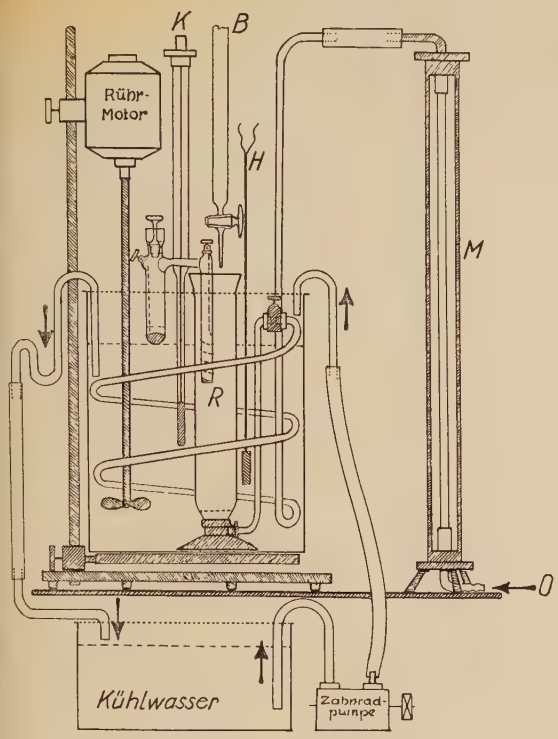


Fig. 3

fritte (3 G_4) und war mitsamt der darunter gelegenen Ansatzstelle des Einleitungsrohres in einen eisernen Fuß eingekittet.

Das Ganze stand in einem Wasser-Thermostaten mit Rührmotor, Thermoregulator (Kontaktthermometer) K und elektrischem Heizer H. Waren Temperaturen erwünscht, die unter der Zimmertemperatur lagen, so wurde mit der in Fig. 3 angegebenen Zahnradpumpe langsam Eiswasser durch den Thermostaten gepumpt.

Die Rührung der H_2O_2-Lösung im Reaktionsgefäß geschah durch Eindrücken von Sauerstoff. Dieser durchströmte zuerst den Rotamesser M und anschließend zur Temperierung des Gases die in Fig. 3 wiedergegebene, im Thermostaten liegende Glasrohrspirale. Der Sauerstoff trat dann von unten durch die Glasfritte in R ein (Strömungsgeschwindigkeit stets 100 Liter/Std.) und bewirkte eine intensive Durchrührung des Gefäßinhaltes.

Die Temperaturkonstanz im Reaktionsgefäß betrug $\pm$ 0,05° C. Wegen der Abkühlung durch die stärkere Verdampfung der sauerstoffdurchströmten Reaktionslösung mußte aber die Temperatur des Thermostaten immer etwas höher eingestellt werden, als für die Reaktionslösung geplant war.

Die Katalysen wurden so eingeleitet, daß man zu 50 cm³ der im Reaktionsgefäß befindlichen H_2O_2-Lösung bekannter Konzentration aus einem Glasschiffchen 200 mg des betreffenden EisenIII-oxydes auf einmal zugab. Nach bestimmter Zeit wurde dann die Katalyse durch schnelles Verdünnen mit einer Lösung von 2 g $MnSO_4$ in 140 ccm einer 8,5proz. Schwefelsäure unterbrochen und sofort anschließend nach Eintauchen einer Platinelektrode und eines Stromschlüssels zu einer gesättigten Kalomelelektrode hin (vgl. Fig. 3) die restliche Menge H_2O_2 potentiometrisch mit n/10 $KMnO_4$-Lösung titriert. Der Potentialsprung wurde direkt mit Hilfe eines Röhrengalvanometers beobachtet. Die Dauer der Titration betrug nur rund 1 Minute.

2. Es wurden zunächst Versuche bei 20° C und mit 10 Minuten Reaktionsdauer ausgeführt bei einer Anfangskonzentration der H_2O_2-Lösung von 0,12 Proz. Die mit der Präparatenreihe I erhaltenen Resultate finden sich in Tabelle II, und zwar bedeuten die in dieser und den späteren Tabellen angegebenen Umsätze jeweils die zerfallene H_2O_2-Menge bezogen auf die anfängliche Menge.

Tabelle II.

Präparat	I(20°)	I(100°)	I(150°)	I(200°)	I(300°)
Umsatz	0,527	0,649	0,774	0,770	0,111

Man ersieht aus der Tabelle, wie die katalytische Wirksamkeit (k.W.) mit steigender Vorerhitzungstemperatur des Präparates zuerst zunimmt und bei I (150°) ein Maximum durchläuft. Besonders auffallend ist die Abnahme der k. W. beim Übergang von I (200°) zu I (300°), der mit einer sehr starken Zunahme der Durchkristallisation verbunden war (vgl. oben).

Nicht nur steigende Vorerhitzung, sondern auch längere Lagerung unter Ausschluß von H_2O und CO_2 bewirkte zunächst ein Ansteigen der k. W., wie aus den ganz entsprechend wie zu Tabelle II erhaltenen Zahlen von Tabelle III hervorgeht.

Tabelle III.

Präparat	Zeit der Untersuchung	Umsatz
I (20°)	1 Jahr nach Herstellung	0,527
I (20°)	nach 1 weiteren Jahr	0,674
I (100°)	1 Jahr nach Herstellung	0,649
I (100°)	nach 3 weiteren Monaten	0,666
I (100°)	nach 7 weiteren Monaten	0,692

Sowohl die steigende Vorerhitzungstemperatur, als auch das Lagern führt zu einer vermehrten Bildung von Oxyd (vgl. oben). Die in Tabelle II und III verzeichneten Befunde lassen also offenbar erkennen, daß röntgenographisch amorphes

α-FeIIIoxyd bei der H_2O_2-Zersetzung katalytisch erheblich wirksamer ist als amorphes FeIIIoxydhydrat.

Beim Übergang zu gröber kristallinem α-Fe_2O_3 nimmt die katalytische Wirksamkeit erwartungsgemäß ab (Tabelle II). Dementsprechend zeigte auch I (200°) nach längerem Lagern unter Ausschluß von H_2O und CO_2 keine Steigerung sondern eine Abnahme der k. W.

Besondere Versuche mit I (150°) erwiesen, daß sich die k.W. durch vorherige adsorptive Beladung mit Wasser (durch Stehenlassen über H_2O) nicht änderte. Wohl aber drückte die adsorptive Anlagerung von CO_2 die k.W. stark herunter:

Die Präparate I (100°), I (150°) und I (200°) wurden bei 20° im Hochvakuum frisch entgast (vgl. oben) und anschließend einer verschieden langen Einwirkung von reinem CO_2 (vgl. oben) ausgesetzt. Die k.W. sank bei den einzelnen Präparaten linear mit der aufgenommenen CO_2-Menge, und zwar im Bereich von 0,5 bis 3 Proz. CO_2-Gehalt um über 40 Proz.

Auch bei längerem Lagern (z. B. 10 Stunden) an der Luft verloren die Präparate stark an katalytischer Wirksamkeit. Da Sauerstoff, Stickstoff[8]) und Wasserdampf (vgl. oben) die k.W. nicht beeinträchtigten, konnte der Einfluß der Luft nur an einer Aufnahme von Luftkohlensäure liegen. Durch Entgasen im Hochvakuum (10^{-4} mm) bei 20° ließ sich die Vergiftung mit CO_2 nur teilweise rückgängig machen.

Die k.W. der Oxydpräparate ließ bei der Katalyse nach. Dies konnte dadurch nachgewiesen werden, daß die Präparate bei einer zweiten damit vorgenommenen Katalyse stets weniger gut katalysierten (vgl. dazu auch weiter unten).

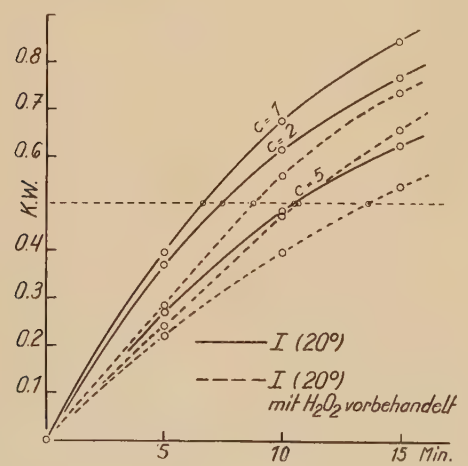


Fig. 4

[8]) Besondere Versuche mit O_2 und N_2.

3. Um die scheinbare Reaktionsordnung der H_2O_2-Zersetzungen zu ermitteln, wurden Versuche mit Anfangskonzentrationen des H_2O_2 im Verhältnis 1:2:5 (c = 0,1076 Proz.; 0,2152 Proz.; 0,538 Proz.) bei 20° ausgeführt. Einige Resultate finden sich in Fig. 4. Auf dieser sind in Richtung der Abszisse die Umsatzzeiten und in Richtung der Ordinate die Umsätze, bezogen auf die jeweilige Anfangskonzentration = 1, dargestellt. Die Schnittpunkte der gestrichelten Horizontalen mit den einzelnen Kurven entsprechen den jeweiligen Halbwertszeiten.

Weitere Resultate finden sich in Tabelle IV.

Tabelle IV.

Präparat	Halbwertszeiten f. d. 3 Anfangskonzentrat. 0,1076, 0,2152 und 0,538 Proz. in Sek.			Verhältnis der Halbwertszeiten
I (20°)	399	441	627	1:1,1 :1,57
I (20°) mit H_2O_2 vorbehandelt	528	636	828	1:1,2 :1,57
II (20°)	352	382	463	1:1,09:1,31
II (200°)	342	384	496	1:1,12:1,45

Das zu den gestrichelten Kurven von Fig. 4 und zu der zweiten Reihe von Tabelle IV benutzte Präparat war 1 Stunde mit zunächst 1proz. H_2O_2-Lösung geschüttelt, abfiltriert, über P_2O_5 im Vakuum getrocknet und erst danach katalytisch verwendet worden.

Aus dem Vergleich der Halbwertszeiten mit den Anfangskonzentrationen ergibt sich, daß eine scheinbare Reaktionsordnung zwischen der nullten und ersten, aber sehr viel näher bei der ersten liegend, vorhanden ist. Infolgedessen wurden für die weitere Auswertung die Reaktions„konstanten" näherungsweise nach $K = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{c_A}{c_A - c_x}$ berechnet (K = Geschwindigkeitskonstante, t=Zeit nach Beginn der Reaktion, c_A = Anfangskonzentration, c_x = Konzentration zur Zeit t).

4. Es wurden nun weiter mit $c_A = 0{,}1018$ Proz. H_2O_2 und verschiedenen Oxydpräparaten Katalysemessungen bei 5°, 20° und 35° gemacht.

Nach der Arrhenius'schen Gleichung

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{RT^2},$$

bzw.

$$\ln K = -\frac{q}{RT} + k'$$

läßt sich aus diesen Messungen die scheinbare Aktivierungswärme q und die scheinbare Aktionskonstante k' berechnen. q wurde wie üblich graphisch ermittelt: $\ln K$ wird in Abhängigkeit von

$-\frac{1}{T}$ graphisch dargestellt. Dann ist nach

$$\ln K = \frac{q}{R} \cdot \left(-\frac{1}{T}\right) + k'$$

der Tangens des Winkels zwischen der betreffenden Geraden und der Abszissenachse gleich $\frac{q}{R}$. Aus dem so erhaltenen q läßt sich mit Hilfe der Arrhenius'schen Gleichung k' berechnen.

Bei der Darstellung von ln K in Abhängigkeit von $-\frac{1}{T}$ wurden tatsächlich Gerade erhalten, ein Zeichen dafür, daß die Annahme einer Reaktion von (scheinbar) erster Ordnung für diese Berechnungen in erster Näherung erlaubt war.

Die erhaltenen Resultate finden sich in Tabelle V.

Tabelle V.

Präparat	I (20°)	II (20°)	II (200°)	II (200° nachgetempert)	III (20°)	III (150°)	III (200°)	III (250°)	III (300°)	IV (20°)	IV (200°)	IV (300°)
Wassergehalte	8,64%	8,66%	2,67%	2,2%	9,0%	3,8%	2,2%	1,2%	0,8%	10,6%	0,62%	0,40%
K für 5° C	0,63	0,856	0,949	0,642	1,135	1,48	1,03	1,155	0,824	0,99	—	—
K für 20° C	1,89	—	1,215	—	3,14	4,35	3,12	3,31	—	3,35	0,197	0,172
K für 35° C	5,35	8,10	—	5,27	8,65	10,69	7,635	8,46	7,015	8,085	0,618	0,5385
q in cal	12300	13040	13040	12300	11560	11370	11560	11410	12200	12200	14000	13600
k'	21,7	22,4	23,45	21,5	20,9	20,9	20,85	20,75	21,75	22,0	22,2	21,5

Aus der Tabelle ergibt sich im Zusammenhang mit den oben zu den Präparaten geschilderten röntgenographischen Befunden folgendes:

In der röntgenographisch vollkommen amorphen Präparatenreihe II bewirkt die erste Temperung [II (200°)] eine Erhöhung der Aktionskonstanten k' ohne eine Veränderung der Aktivierungswärme q. Bei weiterem Tempern [II (200°) nachgetempert] ergibt sich eine kräftige Verminderung von q gekoppelt mit einem ebenfalls starken Abfall von k'. Faßt man q als Maßstab für die Wirksamkeit und k' als Maßstab für die Zahl der aktiven Stellen auf (für eine wirkliche Begründung dieser Auffassung wäre allerdings eine wesentlich eingehendere Untersuchung der Reaktionskinetik erforderlich), so würde obiges bedeuten, daß das erste Tempern [II (200°)] eine Vermehrung der aktiven Stellen, das zweite Tempern [II (200°) nachgetempert] eine Verbesserung der Qualität der aktiven Stellen unter gleichzeitiger Verminderung der Stellenzahl mit sich brachte, alles ohne daß röntgenographisch etwas erkennbar war.

Für die Präparatenreihe III ergibt sich zunächst eine bemerkenswerte Konstanz von q und k', die um so auffallender ist, als der Wassergehalt in der Reihe der Konstanz [III (20°) bis III (250°)] stark abnimmt. Erst beim Übergang zu III (300°), welches schon gut erkennbar die Röntgeninterferenzen des α-Fe_2O_3 gab, macht sich eine deutliche Erhöhung von q verbunden mit einer gleichzeitigen Erhöhung von k' bemerklich.

In der Präparatenreihe IV war schon IV (200°) nach dem Röntgenogramm deutlich kristallin. Dementsprechend war hier auch schon eine deutliche Zunahme von q gegenüber IV (20°) vorhanden. Bei IV (300°) war q wieder etwas kleiner, ebenfalls aber auch k'.

Die Befunde weisen darauf hin, daß die „Aktivierungswärme" beim Übergang des amorphen EisenIIIoxydhydrates in röntgenographisch amorphes α-Fe_2O_3 sich relativ wenig ändert, daß aber beim Übergang in kristallines α-Fe_2O_3 die Aktivierungswärme stark steigt [III (300°); IV (200°); IV (300°)]. Präparatänderungen, die röntgenographisch nicht erfaßbar sind, können sich sehr wohl katalytisch äußern [II (200°) nachgetempert, evtl. auch die Schwankungen von q und der Abfall von k' in der Reihe III (20°) bis III (250°)[9]].

Ein Vergleich der K-Werte mit den Wassergehalten ergibt keine quantitativen Zusammenhänge.

[9]) Schwankungserscheinungen bei der Alterung amorpher Oxydhydrate fanden verschiedentlich G. F. Hüttig und Mitarbeiter.

Die Hygroskopizität der Präparate.

Schließlich wurden noch die Präparatenreihen III und IV auf ihre hygroskopischen Eigenschaften untersucht, indem die Präparate je 26 Stunden bei 20° in verschlossenem Gefäß über Wasser gestellt wurden. Dabei ergaben sich die in Tabelle VI wiedergegebenen Resultate:

Tabelle VI.

Präparat	ursprünglicher H_2O-Gehalt	H_2O-Gehalt nach der Beladung mit H_2O-Dampf (20°)
III (20°)	9,0 Proz.	24,1 Proz.
III (150°)	3,8 Proz.	24,2 Proz.
III (200°)	2,2 Proz.	25,8 Proz.
III (250°)	1,2 Proz.	21,6 Proz.
III (300°)	0,8 Proz.	19,4 Proz.
IV (20°)	10,6 Proz.	20,0 Proz.
IV (200°)	0,62 Proz.	13,05 Proz.
IV (300°)	0,40 Proz.	12,8 Proz.

Man sieht in der Reihe III, wie die Hygroskopizität (Adsorption + Kapillarkondensation) entsprechend dem Wärmeinhalt[10]) durch ein Maximum läuft.

Zusammenfassung.

Durch Entwässern von röntgenographisch amorphem FeIIIoxydhydrat bei verschiedenen Temperaturen gewonnene verschieden aktive α-FeIIIoxyde wurden mit folgenden Methoden untersucht:

Messung der CO_2-Adsorption, der Adsorptionswärme des CO_2, Messung der H_2O_2-Katalyse in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration und der Temperatur (Auswertung auf scheinbare Reaktionsordnung, Aktivierungswärme und Aktionskonstante), Messung der Hygroskopizität.

* * *

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Überlassung wertvoller apparativer Hilfsmittel.

[10]) R. Fricke und L. Klenk, loc. cit.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

Die photochemische Bildung von Trichlorbrommethan aus Chloroform und Brom.

Von V. Braunwarth und H.-J. Schumacher (Frankfurt a. M.).

(Eingegangen im August 1939)

Im Verlauf systematischer Untersuchungen über die Lichtreaktionen der Halogene mit aliphatischen Verbindungen, die mit dem Ziel durchgeführt wurden, für die verschiedenen, möglichen Reaktionstypen, allgemein gültige Reaktionsschemata aufzufinden, hatte es sich als notwendig herausgestellt, einige Reaktionen des Broms quantitativ zu untersuchen. Es war zwar bereits gelungen, Schemata aufzustellen[1, 2]), von denen, da sie alle bisher genauer untersuchten Reaktionen dieser Art quantitativ darzustellen vermochten, mit großer Sicherheit angenommen werden konnte, daß sie generell gültig waren. Die vorhandenen Beispiele stellten jedoch in weitaus der Mehrzahl der Fälle Reaktionen des Chlors dar. Es war dementsprechend erwünscht, noch einige charakteristische Reaktionen des Broms näher kennenzulernen.

Die folgende Arbeit befaßt sich mit der Kinetik der photochemischen Reaktion zwischen Brom und Chloroform.

Während die entsprechende Reaktion zwischen Chlor und Chloroform, die zur Bildung von Tetrachlorkohlenstoff führt, genauestens untersucht ist[3, 4]), liegen über die hier in Frage stehende Reaktion keine genauen Angaben vor. Lediglich Willard und Daniels[5]) erwähnen gelegentlich einer anderen Untersuchung, daß sie in flüssiger Phase beim Belichten mit der Wellenlänge 365 und 265 mμ bei Abwesenheit von Sauerstoff zwischen Chloroform und Brom keine Bromierung feststellen konnten.

Die Apparatur.

Da anzunehmen ist, daß die Bromierung von C—H-Bindungen in ähnlicher Weise erfolgt wie

[1]) H.-J. Schumacher, Angew. Chem. **49**, 613 (1936).

[2]) H.-J. Schumacher, Ber. des 10. Internationalen Chemiekongresses in Rom 1938 (im Druck).

[3]) H.-J. Schumacher und K. Wolff, Z. physik. Chem. Abt. B **25**, 161; **26**, 453 (1934)

[4]) H.-J. Schumacher und D. Sundhoff, Z. physik. Chem. Abt. B **34**, 300 (1936).

[5]) J. Willard und F. Daniels, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2240 (1935).

die Chlorierung von C—H-Bindungen, so wurde eine Apparatur verwendet, die der ähnelt, die sich bei den Untersuchungen derartiger Reaktionen bewährt hatte[6]). Es wurden also an Stelle von gefetteten Hähnen Glasventile[7]) verwendet. Ferner wurden Reaktionsgefäß, Manometer, die Zuleitungen und die das Reaktionsgefäß abschließenden Ventile so gebaut, daß man sie heizen konnte.

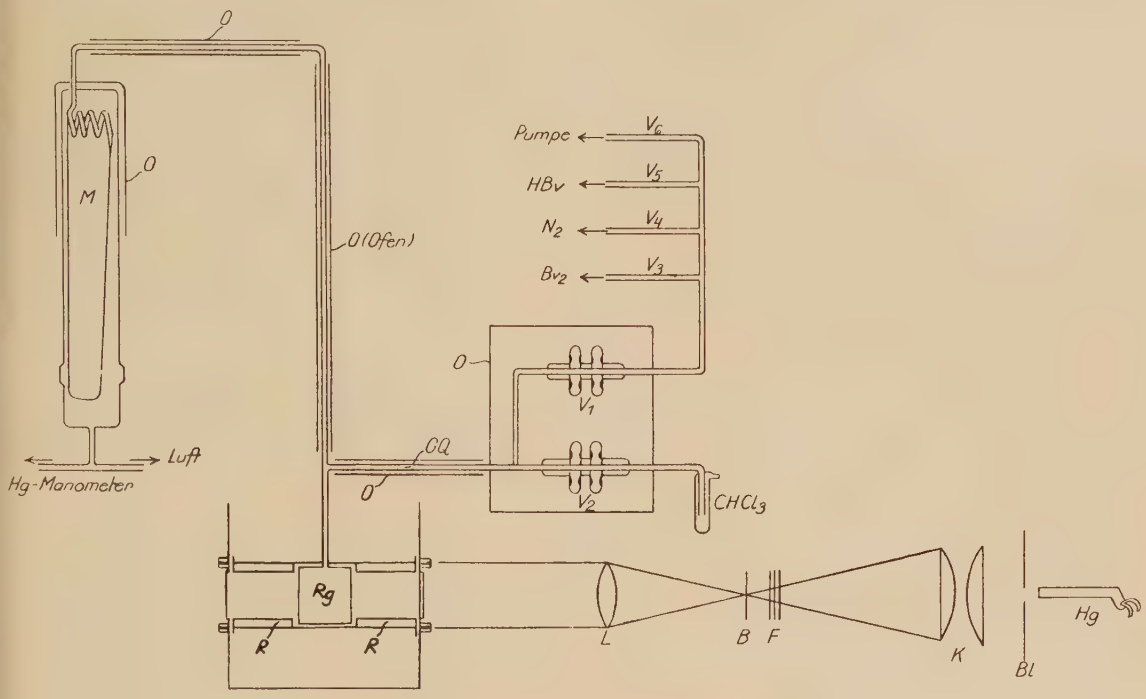


Fig. 1

In Fig. 1 ist ein Schema der Apparatur wiedergegeben. Als Reaktionsgefäß (RG) diente ein Quarzgefäß von 5 cm Länge und 6 cm Durchmesser mit planen aufgeschmolzenen Stirnwänden. Sein Inhalt einschließlich der Zuleitungen betrug 143 ccm. Vom Reaktionsgefäß führte eine Kapillare zum Quarzspiralmanometer (M), dessen Hülle ebenfalls aus Quarz angefertigt war, und ein T-Stück über ein Glas—Quarzverbindungsstück (GQ) zu den Ventilen V_1 und V_2. V_2 schloß das Reaktionsgefäß gegen das Vorratsgefäß des Chloroforms und V_1 gegen die Apparatur und die Pumpe ab. Die Ventile und die Zuleitungen wurden, da der Dampfdruck von Chloroform und Brom genügend groß war, nicht geheizt. Dagegen mußte das Manometer, sobald Zusatzgase verwendet wurden, um Kondensation in der Quarzspirale zu vermeiden, erwärmt werden. (O) sind die verschiedenen Öfen.

Das Reaktionsgefäß (RG) befand sich in einem weichgelöteten, durch Asbest wärmeisolierten Messingkasten, der vorne und hinten Öffnungen von 5 cm Durchmesser hatte. Auf diesen Öffnungen waren im Innern mit Flanschen versehene Röhren (R) von 7 cm Länge aufgesetzt, die über eine Gummidichtung durch Schrauben an der Thermostatenwand befestigt waren. Zwischen den beiden Flanschen befand sich das Reaktionsgefäß, ebenfalls mit Gummidichtung versehen. Durch leichtes Anziehen von drei durchgehenden Schrauben wurde das ganze System soweit zusammengedrückt (Fig. 2), daß es gegen heißes Paraffin dicht war. Da gewöhnlicher Gummi schnell (innerhalb von 2 Monaten) von Öl zersetzt wurde, wurde mit ölfestem Gummi gearbeitet, obwohl dieser an sich nicht so gut dichtete wie der erstere. Auf die Öffnung vorne und hinten im Thermostaten wurden, um Wärmeströmungen zu vermeiden, Glasplatten aufgesetzt. Die Röhren (R) waren innen, um Reflexion zu vermeiden, geschwärzt worden.

Die Thermostatenflüssigkeit (Paraffin) wurde elektrisch geheizt und gerührt und die Temperatur mit einem Regulator auf $\pm 0{,}1^\circ$ C konstant gehalten.

[6]) K. L. Müller und H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. Abt. B **35**, 455 (1937); **39**, 352 (1938).
[7]) M. Bodenstein, Z. physik. Chem. Abt. B **7**, 387 (1930).

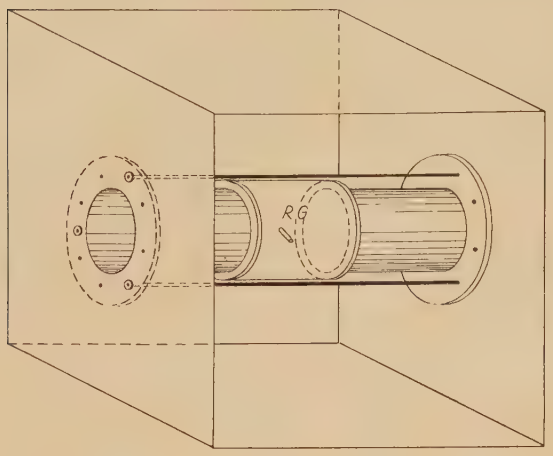


Fig. 2

Als Lichtquelle diente eine Quarz-Quecksilberlampe von Heraeus Hanau, die in end-on-Stellung brannte und mit 120 Volt und 2,95 Amp. belastet war. Mit einem System von Linsen (L) und Blenden (B) gelang es ein weitgehend homogenes und paralleles Licht zu erhalten. Durch das Schott-Monochromatfilter B und die Filter BG 17 und BG 19 wurde die Linie 546 mμ ausgefiltert. Die Filter BG 17 und BG 19 dienten lediglich zur Absorption der Wärmestrahlung.

Die Intensität des Lichtes wurde mit einer Moll'schen Flächenthermosäule vor und hinter dem Thermostaten gemessen und hieraus die Intensität im Innern des Reaktionsgefäßes berechnet. Geeicht wurde mit einer Kohlenfadenlampe des Bureau of Standard Washington DC.

Da die Reaktion

$$CHCl_3 + Br_2 = CCl_3Br + HBr$$

ohne Druckänderung verläuft, wurde der Umsatz an der Abnahme des Broms gemessen. Diese wurde durch Bestimmung der Lichtabsorption festgestellt. Da die Lichtabsorption des Broms im Bandengebiet druckabhängig ist[8]), mußten die so erhaltenen Werte korrigiert werden (s. nebenstehend). Die Bromdrucke waren so gewählt, daß im allgemeinen nicht mehr als 50 Proz. des Lichtes absorbiert wurden.

Die Änderung der Lichtabsorption und damit des Bromdruckes wurde mit einer Selensperrschichtzelle durch Messen der Intensität des durch das Reaktionsgefäß hindurch gegangenen Lichtes verfolgt. Schwankungen der Quecksilberlampe wurden dadurch weitgehend ausgeschaltet, daß der Strom einer regulierten Gleichstrommaschine entnommen und die Luftbewegung im Raum möglichst gering gehalten wurde.

Bei einem Teil der Messungen wurde die Selenzelle durch eine Kupferoxydul-Kupferzelle ersetzt.

Reinigung der Substanzen.

Chloroform wurde nach Angaben von Schumacher und Wolff[9]) gereinigt. Nur wurde nicht über Natrium destilliert.

Brom wurde, wie es bei Schumacher und Müller[10]) beschrieben ist, behandelt.

Bromwasserstoff wurde aus 67proz. Bromwasserstoffsäure hergestellt, die durch Destillieren über Phosphorpentoxyd vom Wasser und dann durch mehrmalige fraktionierte Destillation von Luft und Brom befreit wurde.

Stickstoff wurde einer Bombe entnommen, zunächst durch konzentrierte Schwefelsäure, dann über erhitztes Kupfer und schließlich durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle geleitet.

Das Trichlorbrommethan wurde durch Behandeln von Tetrachlorkohlenstoff mit Aluminiumbromid bei Zimmertemperatur dargestellt und, wie bei Vesper und Rollefson[11]) beschrieben, gereinigt und destilliert.

Versuche.

Die Versuche wurden so ausgeführt, daß, nachdem die Lampe eingebrannt war, die Absorptionskurve für verschiedene Bromdrucke aufgenommen wurde. In das dann wieder evakuierte Gefäß wurde zuerst Chloroform, dann Brom und die anderen Gase eingelassen. Belichtet wurde erst nach einer Mischzeit von $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde.

Durch die Zusatzgase wurde die Absorption des Broms gesteigert, also eine zu hohe Bromkonzentration vorgetäuscht. Um die wirklichen Bromwerte zu erhalten, wurde aus diesem Grunde zunächst der scheinbare Bromdruck zu Beginn der Reaktion durch Extrapolation der Meßwerte auf die Zeit $t = 0$ bestimmt. Die wahren Werte wurden dann dadurch erhalten, daß die scheinbaren Drucke, jeweils mit dem Verhältnis (V_{Br}) aus dem wahren am Manometer abgelesenen Anfangsdruck und dem auf die Zeit $t = 0$ extrapolierten scheinbaren Bromdruck multipliziert wurden. Die Endwerte wurden einige Male durch Titration verglichen.

Zur Illustration und um die Genauigkeit der Methode zu zeigen, ist im folgenden ein Versuch (Nr. 35) mit allen Änderungen, die vorgenommen wurden, angeführt.

[8]) W. Jost, Z. physik. Chem. Abt. B **3**, 109 (1929).

[9]) H.-J. Schumacher und K. Wolff, Z. physik. Chem. Abt. B **25**, 161 (1934).

[10]) H.-J. Schumacher und K. L. Müller, Z. physik. Chem. Abt. B **39**, 352 (1938).

[11]) H. H. Vesper und G. K. Rollefson, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1455 (1934).

Eichung der Zelle.

65,7 mm Brom	entsprechen 30,6 Skalenteilen
58,8	32,9
53,9	35,1
47,9	37,55
41,6	40,4
35,9	43,2

Nr. 35 $T = 130^0$ C.

$CHCl_3$=103,3mm; Br_2=58,8mm; P=162,1mm.

Der aus den nach Zugabe der Reaktionspartner erhaltenen Absorptionsmessungen auf die Zeit $t = 0$ extrapolierte Bromwert beträgt 65,1mm (s. Nr. 35 1. Zeile). Das Verhältnis

$$V_{Br} = \frac{58,8}{65,1} = 0,903.$$

Δt	$\Sigma\Delta t$	Skalteile	Br_2 unkorr.	Br_2 korr.	ΔHBr	$\Sigma\Delta$ HBr	$\frac{\Delta HBr}{\Delta t}$
0	0	—	(65,1)	58,8	—	—	—
2	2	31,5	62,6	56,5	2,3	2,3	1,15
3	5	33,1	58,6	52,9	3,6	5,9	1,2
3	8	34,7	54,8	49,5	3,4	9,3	1,1
3	11	36,3	50,9	45,9	3,6	12,9	1,2
3	14	38,2	46,5	42,1	3,8	16,7	1,3
3	17	39,5	43,5	39,3	2,8	19,5	0,9
3	20	40,8	40,7	36,8	2,5	22,0	0,8
3	23	42,1	37,9	34,2	2,6	24,6	0,9
3	26	43,4	35,6	32,0	2,2	26,8	0,7
3	29	44,5	33,6	30,3	1,7	28,5	0,6

Nach Beendigung der Reaktion wurden durch Titration 30,7 mm an Stelle der aus der Lichtmessung zu erwartenden 30,3 mm Brom gefunden.

In den angegebenen Tabellen bedeutet Nr. die Versuchsnummer, T die Temperatur in ^{0}C, P den Gesamtdruck, $CHCl_3$, Br_2, HBr, CCl_3Br und N_2 den Druck der jeweiligen Zusatzgase in mm Hg bei Versuchstemperatur. $\Sigma\Delta t$ ist die Zeit in Minuten und $\Sigma\Delta$HBr die während dieser Zeit gebildete Menge Bromwasserstoff, $\frac{\Delta HBr}{\Delta t}$ die in der Minute gebildete Menge Bromwasserstoff. k ist die mit den Mittelwerten der Drucke von Punkt zu Punkt nach der Gleichung

$$+\frac{d[HBr]}{dt} = -\frac{d[CHCl_3]}{dt} = k\,\frac{[J_{abs}]^{1/2}\cdot[CHCl_3]}{\left(1 + k'\frac{[HBr]}{[Br_2]}\right)\cdot P^{1/2}}$$

berechnete Geschwindigkeitskonstante. Für k' ist der experimentell ermittelte Werte 0,14 eingesetzt, während für P der Gesamtdruck genommen und J_{abs} in Prozenten des eingestrahlten Lichtes angegeben ist.

Der Einfluß der Chloroformkonzentration auf die Geschwindigkeit.

Wie spätere Versuche über den Einfluß der Lichtintensität zeigen, sinkt die Potenz, mit der die Lichtintensität in die Reaktionsgleichung eingeht, mit steigendem Druck von dem Wert 1 bei Drucken unterhalb von etwa 90 mm bis zu 0,5 bei Drucken oberhalb von etwa 200 mm Hg. Für das Zwischengebiet läßt sich eine Gleichung nur schwer aufstellen. Aus diesem Grunde wurde bei den Versuchen 68, 48 und 60 von der Berechnung einer Geschwindigkeitskonstanten abgesehen.

Nr. 68. $T = 130^0$ C.

$CHCl_3 = 34,2$; $Br_2 = 59,7$; $P = 93,9$.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta$HBr	$\frac{\Delta HBr}{\Delta t}$	$\frac{\Delta HBr}{\Delta t}\cdot 10^2/CHCl_3$
0	0	—	—
2	1,0	0,5	1,5
4	2,0	0,5	1,5
7	3,7	0,6	1,6
10	5,1	0,5	1,6
15	7,0	0,4	1,5
20	8,5	0,3	1,4
24	9,7	0,3	1,4
32	11,4	0,2	1,3
38	13,2	0,3	1,3

Nr. 48. $T = 130^0$ C.

$CHCl_3 = 52,0$; $Br_2 = 59,2$; $P = 111,2$.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta$HBr	$\frac{\Delta HBr}{\Delta t}$	$\frac{\Delta HBr}{\Delta t}\,10^2/CHCl_3$
0	0	—	—
2	1,3	0,7	—
5	3,6	0,8	1,4
8	5,2	0,5	1,3
11	7,1	0,6	1,3
14	9,0	0,6	1,4
17	10,5	0,5	1,3
20	11,5	0,3	1,3
23	13,1	0,5	1,3
26	14,4	0,4	1,2

Nr. 60. $T = 130^0$ C.

$CHCl_3 = 104,8$; $Br_2 = 59,7$; $P = 164,5$.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta$HBr	$\frac{\Delta HBr}{\Delta t}$	$\frac{HBr}{t}\,10^2/CHCl_3$
0	0	—	—
0,5	0,7	(1,4)	—
2	2,8	1,4	1,3
3,5	4,8	1,3	1,3
5	7,0	1,4	1,4
6	8,2	1,2	1,3
8	10,9	1,3	1,4
9,5	12,9	1,3	1,4
11	14,7	1,2	1,4
12,5	16,2	1,0	1,3
14	17,5	0,9	1,3
17	20,0	0,8	1,3
20	22,7	0,9	1,3

In den Versuchen 68, 48, 60 ist die Chloroformkonzentration im Verhältnis 1:1,5:3 geändert worden, während Brom konstant gehalten wurde. Der Gesamtdruck änderte sich natürlich auch[12]). Verläuft die Reaktion proportional mit dem Chloroformdruck, dann muß das Verhältnis aus Geschwindigkeit und mittlerem Chloroformdruck für alle drei Versuche das gleiche sein. Wie die letzte Reihe der Tabellen zeigt, ist dies auch angenähert der Fall. Das Absinken mit zunehmender Reaktionsdauer ist durch den wachsenden Einfluß der Reaktionsprodukte bedingt.

Der Einfluß der Lichtintensität.

Um den Einfluß der Lichtintensität auf die Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen, wurden Versuche mit verschiedener Lichtintensität durchgeführt. J_1 bedeutet, daß bei dem betreffenden Versuch das auffallende Licht durch ein Graugitter auf das 0,304fache geschwächt wird.

Nr. 74. $T = 130^0$ C.
$J_1 = J_0 \cdot 0{,}304$.
$CHCl_3 = 33{,}4$; $Br_2 = 60{,}1$; $P = 93{,}5$.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta$HBr	$\frac{\Delta HBr}{\Delta t}$
0	0	—
2	0,3	0,15
4	0,7	0,2
8	1,3	0,15
13	2,1	0,16
26	4,3	0,17
33	5,5	0,17
37	6,1	0,15
45	7,0	0,11
53	7,8	0,10
65	9,5	0,14

Nr. 40. $T = 130^0$ C.
$J_1 = J_0 \cdot 0{,}304$.
$CHCl_3 = 101{,}9$; $Br_2 = 60{,}0$; $P = 161{,}9$.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta$HBr	$\frac{\Delta HBr}{\Delta t}$
0	0	—
2	1,5	0,7
5	3,3	0,6
8	5,3	0,7
11	7,7	0,8
14	9,4	0,6
17	11,3	0,6
20	12,7	0,5
23	14,2	0,5
26	15,6	0,5
29	17,1	0,5

[12]) Der Einfluß des Druckes wird aus Fig. 3 ersichtlich.

Versuch Nr. 74 ist mit Versuch Nr. 68 zu vergleichen. Beide sind unter gleichen Bedingungen und dem gleichen Gesamtdruck von etwa 90 mm ausgeführt worden.

Bei Versuch Nr. 74 findet man nach 5,5 mm Umsatz eine mittlere Geschwindigkeit von $v_1 = 0{,}167$ und bei Versuch Nr. 68 nach 5,1 mm Umsatz eine solche von $v_0 = 0{,}51$ mm/Min.

Aus der Beziehung

$$\frac{v_0}{v_1} = \left(\frac{J_0}{J_1}\right)^x$$

erhält man mit obigen Werten $x = 1{,}0$. Nach einem Umsatz von 9,5 bzw. 9,7 mm betragen die Geschwindigkeiten $v_0 = 0{,}404$ und $v_1 = 0{,}146$. Man erhält hieraus $x = 0{,}92$. Im Mittel ist x also 0,96.

Versuch 40 entspricht dem Versuch Nr. 60. Bei 7,7 bzw. 8,2 mm Umsatz beträgt $v_0 = 1{,}36$, $v_1 = 0{,}70$ entsprechend einem $x = 0{,}60$. Nach 17,1 bzw. 17,5 mm Umsatz beträgt $v_0 = 1{,}25$, $v'_1 = 0{,}59$ entsprechend $x = 0{,}67$.

Bei einem Gesamtdruck von 160 mm beträgt somit die J-Potenz ungefähr 0,65. Die Versuche zeigen also, daß bei kleinem Druck ($P < 90$ mm) das Licht mit der ersten Potenz, bei höheren Drucken ($P > 200$ mm) mit der Wurzel in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht.

Einfluß von Brom und Bromwasserstoff.

Um den Einfluß des Broms und Bromwasserstoffs feststellen zu können, wurden Versuche mit verschiedenen Bromdrucken und mit Zusatz von Bromwasserstoff durchgeführt.

Den Versuchen wurde ferner Stickstoff zugesetzt. Es geschah dies, um in einem Druckbereiche

Nr. 78[13]). $T = 130^0$ C.
$CHCl_3 = 100{,}7$; $Br_2 = 30{,}3$; $N_2 = 247{,}7$; $P = 378{,}7$.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta$HBr	$\frac{\Delta HBr}{\Delta t}$	$k \cdot 10^{+2}$	$k_N \cdot 10^{+2}$
0	0	—	—	—
2	1,6	0,8	2,9	2,4
4	3,1	0,8	2,8	2,3
7	5,4	0,8	2,9	2,4
10	7,5	0,7	3,0	2,5
15	10,7	0,6	3,0	2,5
18	12,3	0,5	2,8	2,3
20	13,4	0,5	3,1	2,5
23	14,8	0,5	3,0	2,5
		im Mittel	$= 2{,}9 \cdot 10^{-2}$	$= 2{,}4 \cdot 10^{-2}$

[13]) Anmerkung: Die Versuche mit einer höheren Nummer als 75 wurden mit einer unter sich gleichen, aber von der der übrigen Versuche abweichenden Lichtintensität ausgeführt und können deshalb nur unter sich verglichen werden. Die Konstante dieser Versuche liegt etwa 15 Proz. tiefer als die der übrigen.

Nr. 77[13]). $T = 130°$ C.
$CHCl_3$=102,3; Br_2=59,7; N_2=247,5; P=409,5.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta$HBr	$\frac{\Delta HBr}{\Delta t}$	$k \cdot 10^{+2}$	$k_N \cdot 10^{+2}$
0	0	—	—	—
2	2,0	1,0	2,8	2,3
4	4,1	1,0	3,2	2,7
7	7,0	1,0	3,1	2,6
10	9,6	0,9	2,9	2,5
12	11,3	0,8	3,0	2,5
15	13,5	0,7	2,7	2,3
18	15,7	0,7	2,8	2,4
21	18,0	0,8	3,1	2,6
24	20,0	0,7	2,9	2,4
28	22,5	0,6	2,8	2,4
		im Mittel	$= 2{,}9 \cdot 10^{-2}$	$= 2{,}5 \cdot 10^{-2}$

zu arbeiten, bei dem die J-Potenz 0,5 ist. k_N ist die mit dem korrigierten Stickstoffdruck berechnete Konstante (s. S. 191).

Die Versuche zeigen, daß das Brom bei Berücksichtigung der den verschiedenen Bromdrucken entsprechenden Lichtabsorption die Geschwindigkeit nicht beeinflußt.

Die folgenden Versuche Nr. 52, 58 und 62, in denen 35, 120 bzw. 250 mm Bromwasserstoff zugefügt wurden, zeigen dagegen deutlich, daß Bromwasserstoff hemmt. Vergleicht man die Zeiten für gleiche Umsätze z. B. für 11 mm, so sieht man, daß die Geschwindigkeit von Versuch 52 bis zu Versuch 62 um die Hälfte gesunken ist.

Nr. 52. $T = 130°$ C.
$CHCl_3$=103,1; Br_2=60,5; HBr=34,1; P=197,7.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta$HBr	$\frac{\Delta HBr}{\Delta t}$	$k \cdot 10^{+2}$
0	0	—	—
2	2,5	1,2	2,8
5	6,1	1,2	2,8
8	10,5	1,5	3,7
11	13,7	1,1	3,0
14	16,7	1,0	3,0
17	19,3	0,9	2,8
23	23,7	0,8	2,7
26	25,8	0,7	3,3
29	27,7	0,6	3,4
		$k_{Mittel} = 3{,}0 \cdot 10^{-2}$	

Nr. 58. $T = 130°$ C.
$CHCl_3$=102,4; Br_2=59,0; HBr=120,9; P=282,3.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta$HBr	$\frac{\Delta HBr}{\Delta t}$	$k \cdot 10^{+2}$
0	0	—	—
2	1,7	0,9	2,7
5	4,2	0,9	2,8
8	6,8	0,9	3,0
11	9,4	1,0	3,7
14	12,4	0,9	3,4
20	16,5	0,7	3,0
23	18,4	0,6	3,0
26	19,8	0,5	2,4
		$k_{Mittel} = 3{,}0 \cdot 10^{-2}$	

Nr. 62. $T = 130°$ C.
$CHCl_3$=102,9; Br_2=59,2; HBr=247,1; P=409,2.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta$HBr	$\frac{\Delta HBr}{\Delta t}$	$k \cdot 10^{+2}$
0	0	—	—
0,5	0,4	(0,8)	(3,7)
2	1,4	0,7	3,1
4	2,7	0,7	3,1
6	3,9	0,6	3,0
8	5,0	0,6	2,8
10	6,1	0,6	2,9
12	7,3	0,6	3,2
15	9,1	0,6	3,4
18	11,0	0,5	2,8
		$k_{Mittel} = 3{,}0 \cdot 10^{-2}$	

Nr. 80[14, 15]). $T = 130°$ C.
$CHCl_3$ = 102,0; Br_2 = 121,9; HBr = 118,8; P = 342,7.

$\Sigma\Delta t$	ΔHBr	$\frac{\Delta HBr}{\Delta t}$	$k \cdot 10^{+2}$
30	24,6	0,8	2,5
20	17,9	0,9	2,6
10	10,1	1,0	2,7
30	24,8	0,8	2,5
		$k_{Mittel} = 2{,}6 \cdot 10^{-2}$	

Nr. 86[16]). $T = 130°$ C.
$CHCl_3$ = 101,3; Br_2 = 60,1; HBr = 60,1; N_2 = 198,5; P = 420,0.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta$HBr	$\frac{\Delta HBr}{\Delta t}$	$k \cdot 10^{+2}$	$k_N \cdot 10^{+2}$
0	0	—	—	—
2	1,7	0,9	3,0	2,6
5	4,1	0,8	2,9	2,5
9	7,2	0,8	2,9	2,6
13	10,5	0,8	3,3	2,9
16	12,7	0,7	3,2	2,8
20	15,4	0,7	3,1	2,7
23	17,1	0,6	2,8	2,4
26	18,9	0,6	3,1	2,7
30	21,1	0,6	3,0	2,6
		$k_{Mittel} = 3{,}0 \cdot 10^{-2}$		$= 2{,}6 \cdot 10^{-2}$

[14]) Siehe Anmerkung Fußnote 13.

[15]) Da man bei 120 mm Bromdruck mit der Zelle nicht mehr messen konnte, wurde für jeden Wert ein Versuch ausgeführt und die Abnahme des Broms durch Titration bestimmt. Δt ist die jeweilige Belichtungszeit; ΔHBr die während dieser Zeit gebildete HBr-Menge.

[16]) Siehe Fußnote 13.

Vergleicht man jedoch die Versuche 80 und 86, in denen das Verhältnis Brom:Bromwasserstoff konstant ist, so findet man, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei Berücksichtigung der verschiedenen Bromabsorption die gleiche geblieben ist. (Bei Versuch 80 wurden im Mittel 64 Proz. Licht absorbiert, bei Versuch 86 nur 41 Proz.). Der Stickstoff wurde zugesetzt, um gleiche Drucke zu erhalten.

Aus den angegebenen Versuchen erhält man also für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Brom und Bromwasserstoff den Ausdruck:

$$\frac{1}{1 + k' \frac{[HBr]}{[Br_2]}}.$$

Für k' wurde der Wert 0,14 gefunden.

Der Einfluß von Trichlorbrommethan.

Es bleibt noch zu untersuchen, ob das während der Reaktion gebildete CCl_3Br von Einfluß ist. Es wurden dementsprechend Versuche mit CCl_3Br-Zusatz durchgeführt. Wie man aus dem Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten während des Reaktionsablaufes von Versuch 79 feststellen kann, übt das Trichlorbrommethan zunächst keinen Einfluß aus. Mit fortschreitender Reaktionsdauer ist jedoch eine hemmende Wirkung festzustellen. Die Konstante sinkt langsam ab. Der hemmende Einfluß ist offenbar an die Bildung eines der Reaktionsprodukte, wahrscheinlich des Bromwasserstoffs, gebunden. Versuch 85, bei dem gleichzeitig HBr und CCl_3Br zugesetzt wurden, zeigt dies in deutlicher Weise.

Nr. 79[17]). $T = 130°$ C.
$CHCl_3 = 100{,}7$; $Br_2 = 60{,}5$; $CCl_3Br = 101{,}6$; $P = 262{,}8$.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta$HBr	$\frac{\Delta HBr}{\Delta t}$	$k \cdot 10^{+2}$
0	0	—	—
2	2,3	1,1	2,7
5	5,4	1,0	2,6
8	7,9	0,8	2,2
11	10,6	0,9	2,5
13,5	12,9	0,9	2,7
16	14,9	0,8	2,5
19	17,0	0,7	2,4
22	18,7	0,6	1,9
26	21,3	0,7	2,3

$k_{Mittel} = 2{,}4 \cdot 10^{-2}$

Nr. 85[17]). $T = 130°$ C.
$CHCl_3 = 102{,}1$; $Br_2 = 59{,}5$; $HBr = 51{,}4$; $CCl_3Br = 104{,}4$; $P = 317{,}4$.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta$HBr	$\frac{\Delta HBr}{\Delta t}$	$k \cdot 10^{+2}$
0	0	—	—
2	1,2	0,6	1,7
5	3,1	0,6	1,9
8	4,4	0,4	1,3
11	6,0	0,5	1,7
15	7,6	0,4	1,3
18	8,9	0,4	1,5
22	10,4	0,4	1,3
26	11,7	0,3	1,2
30	12,7	0,3	0,9

$k_{Mittel} = 1{,}4 \cdot 10^{-2}$

[17]) Siehe Fußnote 13.

Der Einfluß vom Gesamtdruck.

Um zu sehen, ob der Gesamtdruck von Einfluß ist, wurden einige Versuche mit Zusatz von Stickstoff ausgeführt. Zunächst wurde im Gebiet des „Wurzel"-Gesetzes, also bei höheren Drucken gearbeitet.

Nr. 72. $T = 130°$ C.
$CHCl_3 = 103{,}2$; $Br_2 = 60{,}5$; $N_2 = 118{,}5$; $P = 282{,}2$.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta$HBr	$\frac{\Delta HBr}{\Delta t}$	$k \cdot 10^{+2}$	$k_N \cdot 10^{+2}$
0	0	—	—	—
0,5	0,7	1,4	3,4	3,0
2,5	3,2	1,3	3,1	2,8
4	5,2	1,3	3,4	3,0
6	7,7	1,2	3,4	3,0
8	10,1	1,2	3,4	3,0
10	12,2	1,1	3,1	2,7
12	14,2	1,0	3,1	2,7
15,5	17,7	1,0	3,2	2,8
18	19,7	0,8	2,8	2,5
20	21,5	0,9	3,3	2,9
23	23,9	0,8	3,1	2,7
25	25,6	0,8	3,5	3,1
26	26,3	0,7	3,0	2,6
27	27,0	0,7	3,0	2,7

$k_{Mittel} = 3{,}2 \cdot 10^{-2}$
$k_{N\,Mittel} = 2{,}9 \cdot 10^{-2}$

Nr. 70. $T = 130°$ C.
$CHCl_3 = 103{,}3$; $Br_2 = 59{,}9$; $N_2 = 244{,}4$; $P = 407{,}6$.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta$HBr	$\frac{\Delta HBr}{\Delta t}$	$k \cdot 10^{+2}$	$k_N \cdot 10^{+2}$
0	0	—	—	—
2,5	2,9	1,2	3,4	2,9
4	4,6	1,2	3,6	3,0
7	8,1	1,2	3,7	3,1
10	11,2	1,0	3,5	3,0
12	13,1	1,0	3,5	2,9
15	15,9	0,9	3,5	3,0
17	17,3	0,7	2,8	2,4
20	19,6	0,8	3,2	2,7
22	21,1	0,8	3,3	2,8
24	22,6	0,8	3,4	2,9

$k_{Mittel} = 3{,}4 \cdot 10^{-2}$
$k_{N\,Mittel} = 2{,}9 \cdot 10^{-2}$

Nr. 76[18]). $T = 130°$ C.
$CHCl_3$—100,2; Br_2=60,0; N_2=470,0; P—630,0.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta$HBr	$\frac{\Delta HBr}{\Delta t}$	$k \cdot 10^{+2}$	$k_N \cdot 10^{+2}$
0	0	—	—	—
2	1,9	0,9	3,5	2,7
4	3,6	0,9	3,6	2,8
9	7,9	0,9	3,6	2,9
13	11,0	0,8	3,4	2,7
16	13,3	0,8	3,5	2,7
19	15,5	0,7	3,6	2,8
21	16,8	0,6	3,3	2,6
25	19,1	0,6	3,1	2,5
28	21,1	0,7	3,7	2,9
30	22,2	0,6	3,2	2,5

$k_{Mittel} = 3{,}5 \cdot 10^{-2}$
$k_{NMittel} = 2{,}7 \cdot 10^{-2}$

Vergleicht man die Versuche 72 und 70 mit 60 und 76 mit 77, so findet man, daß in diesem Druckgebiet durch Fremdgaszusatz die Geschwindigkeit schwach erniedrigt wird. Da bei Drucken oberhalb von 200 mm Hg das Wurzel-J-Gesetz gilt, sollte man annehmen, daß im Nenner der Gleichung $P^{1/2}$ steht, also eine Hemmung ungefähr mit $P^{1/2}$ eintritt. Die mit einer solchen Gleichung berechneten Konstanten k der Versuche mit Stickstoffzusatz liegen jedoch zu hoch. Man muß annehmen, daß Stickstoff schwächer, und zwar etwa $^1/_2$mal so gut wirkt wie die Reaktionsgase. Reduziert man den Stickstoff um die Hälfte, so erhält man die Konstante k_N, die nunmehr ungefähr der Geschwindigkeitskonstanten der Versuche ohne Fremdgaszusatz entspricht. Die gegenüber Brom und anderen mehratomigen Molekülen geringere Stoßausbeute des Stickstoffs wurde schon von Hilferding und Steiner[19]) bei der Untersuchung der Bromwasserstoffbildung und von Rabinowitsch[20]) bei der direkten Messung der Br-Atomrekombination gefunden.

Um nun den Druckeinfluß bei kleinen Drucken, insbesondere im Gebiet des $[J_{abs}]^1$-Gesetzes festzustellen, wurden Versuche mit steigenden Mengen Stickstoff unter sonst gleichen Bedingungen, d. h. mit gleichem, möglichst geringem Gehalt an Brom und Chloroform durchgeführt. Es wurde hierbei infolge der durch den geringen Bromdruck bedingten kleinen Lichtabsorption, mit der Wellenlänge 436 mμ belichtet und der Umsatz mit der Photozelle gemessen.

[18]) Siehe Fußnote 13.
[19]) K. Hilferding und W. Steiner, Z. physik. Chem. Abt. B **30**, 399 (1935).
[20]) Siehe H.-J. Schumacher, Chem. Gasreaktionen (Dresden und Leipzig 1938) S. 324.

Nr. 88. $T = 130°$ C.
$CHCl_3 = 20{,}5$; $Br_2 = 20{,}7$; $P = 41{,}2$.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta$HBr	$\frac{\Delta HBr}{\Delta t}$
0	0	—
1	0,1	0,1
3	0,3	0,1
7	0,6	0,07
11	1,0	0,1
15	1,3	0,07
19	1,7	0,1
23	2,1	0,1
30	2,6	0,07
40	3,3	0,07
50	3,9	0,06

Nr. 89. $T = 130°$ C.
$CHCl_3 = 21{,}9$; $Br_2 = 20{,}3$; $N_2 = 50{,}4$; $P = 91{,}7$.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta$HBr	$\frac{\Delta HBr}{\Delta t}$
0	0	—
1	0,1	0,1
4	0,5	0,13
9	1,1	0,12
14	1,7	0,12
20	2,3	0,10
25	2,9	0,12
35	3,8	0,09

Nr. 92. $T = 130°$ C.
$CHCl_3$=20,3; Br_2=20,6; N_2=101,5; P=142,4.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta$HBr	$\frac{\Delta HBr}{\Delta t}$
0	0	—
3	0,5	0,17
6	1,0	0,17
10	1,7	0,18
13	2,2	0,17
17	2,8	0,15
20	3,2	0,13
23	3,7	0,17
30	4,8	0,16

Nr. 93. $T = 130°$ C.
$CHCl_3$=20,7; Br_2=20,4; N_2=153,0; P=194,1.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta$HBr	$\frac{\Delta HBr}{\Delta t}$
0	0	—
3	0,6	0,20
6	1,1	0,17
9	1,7	0,20
13	2,5	0,20
17	3,2	0,18
21	3,8	0,15
24	4,4	0,20

Nr. 90. $T = 130°C$.
$CHCl_3$=20,2; Br_2=20,1; N_2=202,1; P=242,4.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta$HBr	$\frac{\Delta HBr}{\Delta t}$
0	0	—
3	0,5	0,17
6	1,1	0,20
9	1,7	0,20
12	2,2	0,17
16	2,8	0,15
20	3,5	0,17
25	4,3	0,16

Nr. 94. $T = 130°C$.
$CHCl_3$=20,3; Br_2=19,9; N_2=249,6; P=289,8.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta$HBr	$\frac{\Delta HBr}{\Delta t}$
0	0	—
3	0,6	0,20
6	1,1	0,17
9	1,7	0,20
12	2,2	0,17
15	2,7	0,17
18	3,2	0,17
22	3,8	0,15
26	4,4	0,15

Nr. 91. $T = 130°C$.
$CHCl_3$=19,8; Br_2=19,7; N_2=404,9; P=444,4.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta$HBr	$\frac{\Delta HBr}{\Delta t}$
0	0	—
3	0,4	0,13
6	0,8	0,13
10	1,4	0,15
13	1,8	0,13
17	2,3	0,12
20	2,6	0,10
25	3,2	0,12
30	3,7	0,10

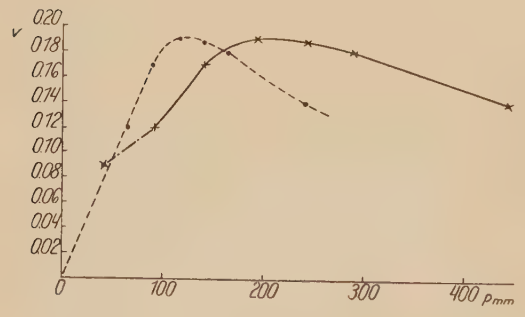


Fig. 3

In Fig. 3 sind die Anfangsgeschwindigkeiten der voranstehenden Versuche in Abhängigkeit vom Gesamtdruck (Kurve 1) aufgetragen. Hätten alle Gase die gleiche Wirkung, so sollte man erwarten, daß die Kurve zunächst linear ansteigt, dann ein Maximum durchläuft und langsam absinkt. Die experimentelle Kurve weicht hiervon ab. Der allgemeine Verlauf ist dem eben beschriebenen zwar ähnlich, insofern als zunächst ein Anstieg erfolgt und dann ein Maximum mit anschließendem Abfall auftritt. Der erste Punkt läßt sich jedoch mit den übrigen nicht durch eine Gerade verbinden. Er liegt zu hoch. Es ist dies der Versuch mit Chloroform und Brom ohne Stickstoffzusatz. Dies ist offensichtlich dadurch bedingt, daß Stickstoff schwächer wirkt als die übrigen Gase.

Es wurde bereits weiter oben (s. S. 191) durch Bestimmung der Konstanten k festgestellt, daß Stickstoff, soweit es den Einfluß bei hohen Drucken (Atomrekombination) betrifft, etwa halbmal so gut wirkt wie die Reaktionsgase. Auch bei kleinen Drucken (Diffusion der Br-Atome an die Wand) dürfte der leichte Stickstoff erheblich schwächer wirken als die übrigen Gase. Der Faktor $^1/_2$ liefert auch hier die richtige Korrektion. In Kurve 2 ist der Gesamtdruck mit dieser Korrektion berechnet worden. Er setzt sich also aus dem Brom- und Chloroformdruck und der Hälfte des jeweiligen Stickstoffdruckes zusammen. Die Kurve verläuft nun völlig glatt. Sie steigt bis zu einem Druck von etwa 90 mm nahezu proportional dem Gesamtdruck an, geht bei etwa 120 mm durch ein Maximum und fällt bei höheren Drucken wieder ab.

Der Temperaturkoeffizient der Reaktion und die Quantenausbeute.

Zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten wurden Versuche bei 110°C ausgeführt und mit den entsprechenden bei 130°C verglichen.

Nr. 64. $T = 110°C$.
$CHCl_3$ = 105,1; Br_2 = 60,1; P = 165,2.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta$HBr	$\frac{\Delta HBr}{\Delta t}$
0	0	—
0,5	0,4	0,8
2	1,6	0,8
4	2,9	0,7
6	4,5	0,8
8	6,0	0,8
11	8,4	0,8
14	10,3	0,6
17	12,3	0,7
22	15,2	0,6
29	19,4	0,6
32	20,9	0,5
35	22,3	0,5
41	25,0	0,5

Nr. 66. $T = 110^0$ C.
$CHCl_3 = 100{,}6$; $Br_2 = 58{,}8$; $HBr = 243{,}3$; $P = 402{,}7$.

$\Sigma\Delta t$	$\Sigma\Delta$HBr	$\frac{\Delta HBr}{\Delta t}$	$k \cdot 10^{+2}$
0	0	—	—
0,5	0,1	0,2	(0,5)
4	1,4	0,4	1,7
6	2,2	0,4	1,9
8	2,8	0,3	1,5
12	4,2	0,4	1,5
16	5,5	0,3	1,6
20	6,9	0,4	1,8
24	8,1	0,3	1,6
28	9,2	0,3	1,6
34	10,8	0,3	1,4
41	12,4	0,2	1,4

$k_{Mittel} = 1{,}6 \cdot 10^{-2}$

Durch Vergleich der Geschwindigkeiten bzw. der Konstanten dieser Versuche, mit denen von Nr. 60 (S. 187) und 62 (S. 189) erhält man für den Temperaturkoeffizienten einen Wert von 1,35. Dieser entspricht einer scheinbaren Aktivierungsenergie für die Gesamtreaktion von rund 10 Kcal.

Aus den Energiemessungen berechnet sich für die Quantenausbeute der Reaktion bei einem Chloroform-, Brom- und Bromwasserstoffdruck von je 100 mm Hg, einer Temperatur von 130° C und einer absorbierten Lichtmenge von $1{,}5 \cdot 10^{15}$ $h\nu$/Min./cm³ ein Wert von 19 Mol./$h\nu$.

Diskussion der Ergebnisse.

Die Versuche zeigen, daß die Geschwindigkeitsgleichung bei Drucken oberhalb von 200 mm Hg folgende Form hat:

$$\text{I.} \quad +\frac{d[CCl_3Br]}{dt} = -\frac{d[CCl_3H]}{dt} = k\frac{[J_{abs}]^{1/2}\,[CHCl_3]}{\left(1+k'\frac{[HBr]}{[Br_2]}\right)\cdot P^{1/2}}.$$

Gibt man die Drucke in mm Hg an, und versteht man unter J_{abs} die prozentuale Lichtabsorption, dann hat für 130° C k' den Wert 0,14 und k den von $3{,}0 \cdot 10^{-2}$. Die entsprechenden Werte für 110° C sind $k' = 0{,}14$ und $k = 1{,}6 \cdot 10^{-2}$.

Bei Drucken unterhalb von 200 mm Hg nimmt die Gleichung eine andere Form an, insofern als die J-Potenz steigt und naturgemäß der Druckeinfluß ein anderer ist. Bei Drucken unter 90 mm hat die J-Potenz bereits praktisch den Wert 1,0, also ihren oberen Grenzwert, erreicht. Die Gleichung lautet nunmehr:

$$\text{II.} \quad +\frac{d[CCl_3Br]}{dt} = -\frac{d[CCl_3H]}{dt} = k\frac{[J_{abs}]\,[CHCl_3]\cdot P}{1+k'\frac{[HBr]}{[Br_2]}}.$$

Was die Deutung der Reaktion anbelangt, so ist, wie es die Versuchsergebnisse bereits anzeigen, eine große Ähnlichkeit mit der entsprechenden Reaktion zwischen Wasserstoff und Brom[21]) einerseits und der Reaktion zwischen Chloroform und Chlor[22]) anderseits zu erwarten.

Die Startreaktion ist durch das eingestrahlte Licht gegeben.

$$Br_2 + h\nu_{546} = Br_2^*, \qquad (1)$$
$$Br_2^* + M = Br + Br + M. \qquad (1a)$$

Daran schließt sich die Reaktion der Atome mit Chloroform an:

$$CHCl_3 + Br = CCl_3 + HBr. \qquad (2)$$

Das CCl_3-Radikal reagiert nun mit Br_2 unter Rückbildung eines Br-Atoms

$$CCl_3 + Br_2 = CCl_3Br + Br. \qquad (3)$$

Bei Zusatz von Bromwasserstoff tritt, da Reaktion (2) endotherm ist, erwartungsgemäß eine Hemmung ein.

$$CCl_3 + HBr = CHCl_3 + Br. \qquad (4)$$

Was die gefundene Trichlorbrommethanhemmung betrifft, so ist sie sicherlich durch die der Reaktion (3) entsprechende Rückreaktion (5) bedingt[23]).

$$CCl_3Br + Br = CCl_3 + Br_2. \qquad (5)$$

Die Reaktionen (4) und (5) machen sich deshalb als Hemmung bemerkbar, weil der Kettenabbruch durch Reaktionen der Bromatome bedingt ist, die entweder durch Diffusion an die Wand oder durch Rekombination im Dreierstoß verschwinden.

$$Br \rightarrow {}^1/_2\,Br_2\,(\text{Wand}), \qquad (6a)$$
$$Br + Br + M = Br_2 + M. \qquad (6b)$$

Unter den hier angegebenen Versuchsbedingungen ist der Kettenabbruch nach (6a) bei Drucken unterhalb von 90 mm vorherrschend, während bei Drucken oberhalb 200 mm Hg (6b) maßgebend ist.

Rechnet man dieses Schema mit (6b) als Kettenabbruch, so kommt man zu Gleichung III.

$$\text{III.} \quad -\frac{d[CCl_3H]}{dt} = +\frac{d[CCl_3B]}{dt} =$$
$$= \frac{\frac{k_2}{\sqrt{k_6}}[J_{abs}]^{1/2}[CHCl_3] - \frac{k_4\,k_5}{k_3\sqrt{k_6}}[J_{abs}]^{1/2}\frac{[HBr]}{[Br_2]}[CCl_3Br]}{\left(1+\frac{k_4}{k_3}\frac{[HBr]}{[Br_2]}\right)\cdot P^{1/2}}.$$

[21]) W. Jost und G. Jung, Z. physik. Chem. Abt. B **3**, 83 (1929).
[22]) H.-J. Schumacher und K. Wolff, Z. physik. Chem., loc. cit.
[23]) W. Franke und H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. Abt. B **42**, 315 (1939).

Für die Anfangsgeschwindigkeit der Trichlorbrommethanbildung ist $CCl_3Br = 0$. Man erhält also hierfür:

$$\text{IV.} \quad -\frac{d[CCl_3H]}{dt} = +\frac{d[CCl_3Br]}{dt} = \frac{\frac{k_2}{\sqrt{k_6}}[J_{abs}]^{1/2}[CHCl_3]}{\left(1+\frac{k_4}{k_3}\frac{[HBr]}{[Br_2]}\right)P^{1/2}}.$$

Diese Gleichung geht ohne weiteres in Gleichung I über, wenn $k = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}}$ und $k' = \frac{k_4}{k_3}$ gesetzt werden.

$P^{1/2}$ im Nenner berücksichtigt die Rekombination der Bromatome im Dreierstoß. An sich müßte natürlich die spez. Wirkung der einzelnen Teilnehmer bei dieser Reaktion berücksichtigt werden. Doch ist dies, wie auch bei der analogen HBr-Bildung aus H_2 und Br_2, nicht ohne weiteres möglich. Wie die Gleichung III zeigt, tritt eine Hemmung durch Trichlorbrommethan nur dann ein, wenn Bromwasserstoff zugegen ist.

Über die Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen lassen sich aus dem Temperaturverlauf von k und k' einige Angaben machen.

Die Temperaturabhängigkeit von k' ist sehr gering; denn bei 110° und 130° C wurde für k' der gleiche Wert gefunden. Die Differenz $q_3 - q_4$ ist also ebenfalls sehr klein, bzw. $= 0$, also $q_3 \sim q_4$. Der sterische Faktor von Reaktion (4) wird dann für $q_3 = q_4$, $\alpha_4 = 0{,}14$, wenn der von Reaktion (3) gleich 1 gesetzt wird.

In einer früheren Untersuchung von Schumacher und Franke[24]) ist die Aktivierungsenergie der Reaktionen (3) und (5) bereits experimentell bestimmt worden. Hiernach beträgt q_3 etwa 6—7 Kcal. Für Reaktion (4) ist dann nach Vorausgehendem die gleiche Aktivierungsenergie anzunehmen.

Für q_5 wurde von Schumacher und Franke ein Wert von 6 Kcal angegeben.

Als Differenz $q_2 - \frac{1}{2}q_6$ erhält man aus dem T.K. der Gesamtreaktion den Wert 10 ± 1 Kcal. Da die Aktivierungsenergie der Atomrekombination (6) als vernachlässigbar klein angenommen werden kann, so ist die Aktivierungsenergie 10 ± 1 Kcal ganz der Reaktion (2) zuzuordnen.

Man hat demnach folgende Resultate:

Die Reaktion verläuft nach einem Schema, das der der photochemischen HBr-Bildung aus Br_2 und H_2 und dem der CCl_4-Bildung aus $CHCl_3$ und Cl_2 weitgehend ähnelt. Als Aktivierungsenergie der Teilreaktionen wurden folgende Werte erhalten:

$$q_2 = 10 \pm 1 \text{ Kcal}; \quad q_3 = 6\text{—}7 \text{ Kcal};$$
$$q_4 = 6\text{—}7 \text{ Kcal}; \quad q_5 = 6 \text{ Kcal}.$$

Die Reaktion ist ein weiterer Beweis dafür, daß die in einer früheren Arbeit aufgestellten Reaktionsschemata[25]) für derartige Reaktionen generelle Gültigkeit haben.

[24]) H.-J. Schumacher und W. Franke, Z. physik. Chem. Abt. B **42**, 297 (1939).
[25]) H.-J. Schumacher, Angew. Chem., loc. cit.

Aus dem Chemischen Universitäts-Institut, Genf/Schweiz.

Viskosimetrische und osmometrische Messungen an Nitrozellulosen.

Von Kurt H. Meyer und E. Wolff (Genf/Schweiz).

(Eingegangen am 12. August 1939)

Wir berichten im folgenden über viskosimetrische und osmometrische Messungen an einigen Handelsnitrozellulosen der Deutschen Celluloid-Fabrik Eilenburg; den azetonlöslichen Marken E 400, E 620, E 950, E 1440[1]).

Diese Produkte wurden deshalb gewählt, weil sie technisch in großem Maßstabe verwandt und laufend in gleichbleibender Qualität hergestellt werden. Zweck der Arbeit war, sowohl die Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Viskosität als auch die des osmotischen Druckes zu untersuchen und die quantitativen Beziehungen, die zwischen osmotisch gemessenem Molekulargewicht und spezifischer Viskosität aufgestellt worden sind, zu prüfen.

Viskosimetrische und osmometrische Messungen an Nitrozellulose sind von Buchner und Steutel[2]), A. Dobry[3]) sowie von Staudinger und Schulz) ausgeführt worden. Wir kommen weiter unten auf diese Arbeiten zurück.

1. Viskosimetrische Messungen.

Bekanntlich nimmt die spezifische Viskosität von Lösungen kettenpolymerer Substanzen

[1]) Wir sind der I. G. Farbenindustrie A. G. für Überlassung der Präparate zu Dank verpflichtet.

[2]) E. H. Buchner und H. E. Steutel, Proc. Akad. Wetensch. Amsterdam **36**, 671 (1933).
[3]) A. Dobry, Kolloid-Z. **81**, 190 (1937).

mit der Konzentration schneller als proportional zu. Zur viskosimetrischen Kennzeichnung eines Systems aus einer kettenpolymeren und einer niedermolekularen Komponente wären daher, selbst wenn man sich auf eine Temperatur beschränkt und den Einfluß der Schergeschwindigkeit vernachlässigt, Messungen bei mehreren Konzentrationen nötig. Nun hat aber Fikentscher[4]) gezeigt, daß für viele Kettenpolymere in bestimmten Lösungsmitteln die Formen der Konzentrations-Viskositäts-Kurven sehr ähnlich sind, anders ausgedrückt: Falls zwei derartige Systeme bei gleicher Konzentration die gleiche Viskosität zeigen, so stimmen sie auch bei anderen Konzentrationen miteinander überein. Diese Beziehung wurde an den Systemen Nitrozellulose-Azeton, Kautschuk-Benzol, Zellulose-Kupferoxydammoniak, Polyvinylazetat-Benzol u. a. vorgefunden. Nach Fikentscher gilt folgende empirische Formel, deren Brauchbarkeit auch von Bredée und de Booys[5]) bestätigt wurde:

$$\frac{\log \eta\,\mathrm{rel}}{c} = \frac{75\,K^2}{1+1{,}5Kc} + K$$

Hierin ist K eine für den hochpolymeren Stoff charakteristische Konstante, die als „Eigenviskosität" bezeichnet wird, c die Konzentration in g/100 cm³ Lösung. Der mit 10^4 multiplizierte Wert der Konstante K in Azeton bildet die Kennzahl der Handelsnitrozellulosen. Die Bezeichnung E 400 bedeutet also, daß die betreffende Nitrozellulose eine Eigenviskosität von 0,04 besitzt.

Eine andere Möglichkeit für eine Vergleichsbasis bildet die Größe $\lim_{c=o}\left[\frac{\eta\,\mathrm{spec}}{c}\right]$, die wir als Grenzviskosität bezeichnen wollen. Die Größe ist gleich der von Kraemer[6]) benutzten „intrinsic viscosity":

$$[\eta] = \lim_{c=o}\left[\frac{\ln \eta\,\mathrm{rel}}{c}\right].$$

$\frac{\eta\,\mathrm{spec}}{c}$ wird von Staudinger bekanntlich zu den viskosimetrischen Molekulargewichtsbestimmungen benutzt.

Wir geben im folgenden mehrere Meßreihen an Nitrozellulosen in Azeton und in Zyklohexanon.

Die Proben zeigten folgende Stickstoffgehalte:

E 400 12,4 Proz. N
E 620 12,7 Proz. N
E 950 12,3 Proz. N
E 1440 12,4 Proz. N

[4]) H. Fikentscher, Cellulosechem. **13**, 58 (1932).
[5]) H. L. Bredée und J. de Booys, Kolloid-Z. **79**, 31, 43 (1937).
[6]) E. O. Kraemer, Ind. Engng. Chem. **30**, 1200 (1938).

Die alkoholfeuchten Nitrozellulosen wurden im Hochvakuum bei 45° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, in einen gewogenen Kolben mit Schliffstöpsel eingewogen und mit Lösungsmittel versetzt, worauf zur Entfernung von Luft evakuiert und die Gesamtmenge der Lösung gewogen wurde. Durch Hinzufügen abgewogener Mengen Lösungsmittel zu einer abgewogenen Menge Lösung wurden die verdünnteren Lösungen erhalten. Die Dichte der Lösung wurde gleich der des Lösungsmittels angenommen.

Tabelle I. Viskositäten von Nitrozellulosen in Azeton.

c (g/100 cm³)	ηrel	η spec/c	$K \cdot 10^3$
	E 620 — Azeton		
9,021	78,00	8,53	60,1
7,41	42,01	5,54	59,4
5,99	24,12	3,86	59,2
4,60	13,22	2,66	58,9
3,68	8,49	2,03	58,3
2,95	5,88	1,66	58,3
0,771	1,70	0,91	58,6
	E 1440 — Azeton		
2,36	249,4	105,25	131,1
1,75	88,6	50,07	132,7
1,497	51,2	33,54	132,1
1,204	26,79	21,42	132,8
0,958	15,04	14,66	131,9
0,735	8,38	10,04	131,1
0,542	5,08	7,53	131,4
0,398	3,41	6,05	131,6
0,207	1,925	4,47	131,3
	E 400 — Azeton		
3,584	4,28	0,915	46,5
	E 950 — Azeton		
1,355	117,3	4,66	92,9

Tabelle II. Viskositäten von Nitrozellulosen in Zyklohexanon.

c (g/100 cm³)	ηrel	ηspec/c	$K \cdot 10^3$
	E 400 — Zyklohexanon		
9,766	42,32	4,23	51,7
8,36	27,93	3,22	51,6
7,008	18,74	2,53	51,7
5,801	12,015	1,90	51,0
4,881	8,66	1,57	50,9
4,066	6,42	1,33	50,8
3,375	4,91	1,16	50,8
2,821	3,93	1,04	50,8
2,394	3,303	0,96	51,2
1,845	2,536	0,83	50,6
1,427	2,075	0,75	50,4
0,723	1,464	0,60	50,2
	E 950 — Zyklohexanon		
2,773	46,98	16,58	97,3
1,535	11,45	6,81	98,3
0,985	5,46	4,53	99,6
0,789	4,09	3,92	100,2
0,681	3,45	3,59	100,6
0,588	2,96	3,35	100,9
0,36	2,007	2,80	102,0
0,22	1,547	2,48	102,2
0,122	1,284	2,32	103,3

Die Viskositäten wurden bei 20° in Ostwald-Viskosimetern gemessen.

Wie man sieht, ist die Größe $\frac{\eta\,\mathrm{spec}}{c}$ in keinem Konzentrationsbereich konstant, sondern sinkt kontinuierlich weiter ab, bis bei der Konzentration Null ein Grenzwert erreicht wird. Die Grenzviskosität ist daher nur durch rechnerische oder graphische Extrapolation zu erhalten.

Die Eigenviskosität ist bei Azeton-Nitrozellulose nicht nur innerhalb der höheren, technisch meist verwendeten Konzentrationen, sondern auch bei geringeren Konzentrationen bis herab zur Grenzviskosität praktisch konstant.

Man kann also mit Hilfe der Fikentscherschen Gleichung aus der bei einer beliebigen Konzentration bestimmten relativen Viskosität die Viskosität bei jeder andern Konzentration und demnach auch die Grenzviskosität berechnen.

Bei den Systemen mit Zyklohexanon finden sich Abweichungen, die nicht sehr beträchtlich sind, so daß man einen gewissen Fehler macht, falls man die Grenzviskosität aus einer bei hoher Konzentration ermittelten Eigenviskosität berechnet. Der Fehler wird jedoch vernachlässigbar klein, falls man die Eigenviskosität bei einer niedrigen Konzentration bestimmt und daraus rechnerisch nach der Fikentscher'schen Gleichung oder mit Hilfe der nach dieser Gleichung aufgestellten Tabelle IV die Grenzviskosität ermittelt. Die auf diese Weise berechneten Grenzviskositäten sind mit den durch graphische Extrapolation ermittelten in Tabelle III zusammengestellt. Die Übereinstimmung ist befriedigend.

Tabelle III.

System	zugrunde gelegte Eigenviskosität	Grenzviskosität berechnet	Grenzviskosität graph. extrapoliert
E 400 — Azeton	$46 \cdot 10^{-3}$	0,50	
E 620 — Azeton	59	0,74	0,72
E 950 — Azeton	93	1,704	
E 1440 — Azeton	132	3,31	3,32
E 400 — Zyklohexanon	50	0,55	0,52
E 950 — Zyklohexanon	103	2,08	2,16

Wie Fikentscher gezeigt hat, gilt seine Gleichung ziemlich gut auch für einige andere, oben bereits erwähnte Systeme.

Man wird also nun, falls man ein System bei höheren Konzentrationen charakterisieren will, die Eigenviskosität bevorzugen und sie bei einer höheren Konzentration bestimmen; dies ist für die praktische Charakterisierung eines Hochpolymeren angezeigt, da dieselben in konzentrierterer Lösung verwandt werden. Zur Ermittlung der Grenzviskosität mißt man dagegen zweckmäßig bei niedriger Konzentration, um dann mit Hilfe der Tabelle IV die Grenzviskosität zu erhalten.

Tabelle IV.

Tabelle zum Umrechnen der Eigenviskosität auf Grenzviskosität.

Eigenviskosität	Grenzviskosität
$50 \cdot 10^{-3}$	0,55
60	0,77
70	1,02
80	1,30
90	1,62
100	1,97
125	3,01
150	4,26
175	5,74
200	7,43

Um das umständliche Rechnen mit der Fikentscher'schen Gleichung zu ersparen, kann man sich der beifolgend abgebildeten Tafeln Fig. 1 und 2 bedienen. Man kann aus ihnen die Eigenviskosität oder Grenzviskosität ablesen, die zu einer bei beliebiger Konzentration bestimmten relativen Viskosität gehört. Die Kurven sind für Produkte mit bestimmten Grenz- und Eigenviskositäten charakteristisch. In Tabelle IV sind die zu verschiedenen Eigenviskositäten gehörigen Grenzviskositäten noch besonders zusammengestellt.

2. Messungen des osmotischen Druckes.

Der osmotische Druck wurde nach dem Kompensationsverfahren[7]) bestimmt. Mit Hilfe des Kompensationsverfahrens kann man den osmotischen Druck in der gefüllten und im Temperaturgleichgewicht befindlichen Zelle innerhalb einiger Stunden bestimmen, so daß es möglich ist, den Druckverlauf mehrere Tage lang zu verfolgen. Es können nämlich verschiedene Erscheinungen auftreten, die für die Auswertung der Messung berücksichtigt werden müssen.

Bei niedermolekularen Nitrozellulosen kann etwas Substanz durch die Membran hindurchgehen; dies ist kenntlich daran, daß der Druck linear mit der Zeit absinkt. Man hat dann auf die Zeit Null zu extrapolieren, um den osmotischen Druck derjenigen Lösung zu erhalten,

[7]) Zum Beispiel Ch. G. Boissonnas und K. H. Meyer, Helv. chim. Acta **20**, 783 (1937).

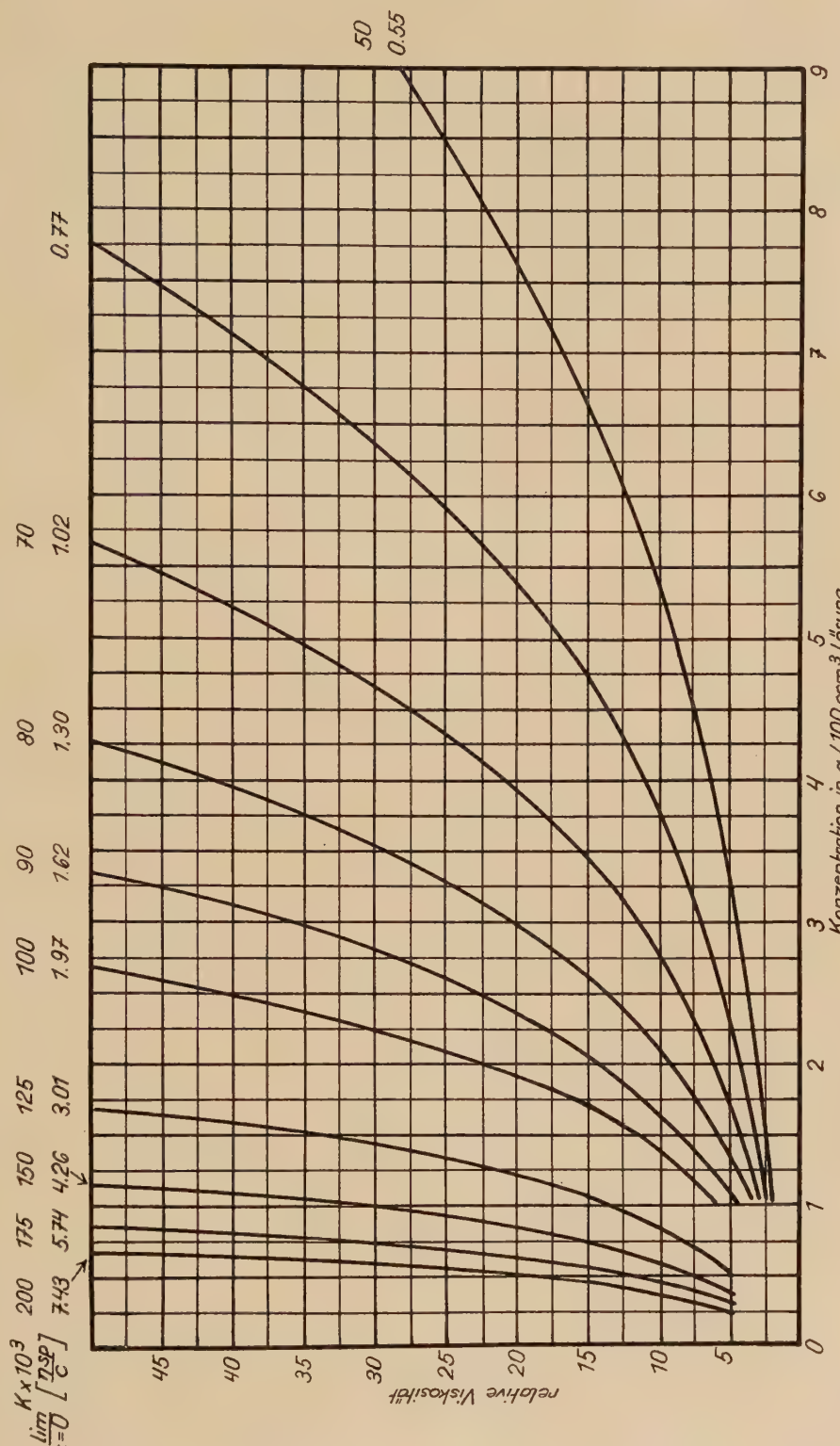


Fig. 1. Tafel zur graphischen Ermittlung der Eigenviskosität und der Grenzviskosität aus der rel. Viskosität.

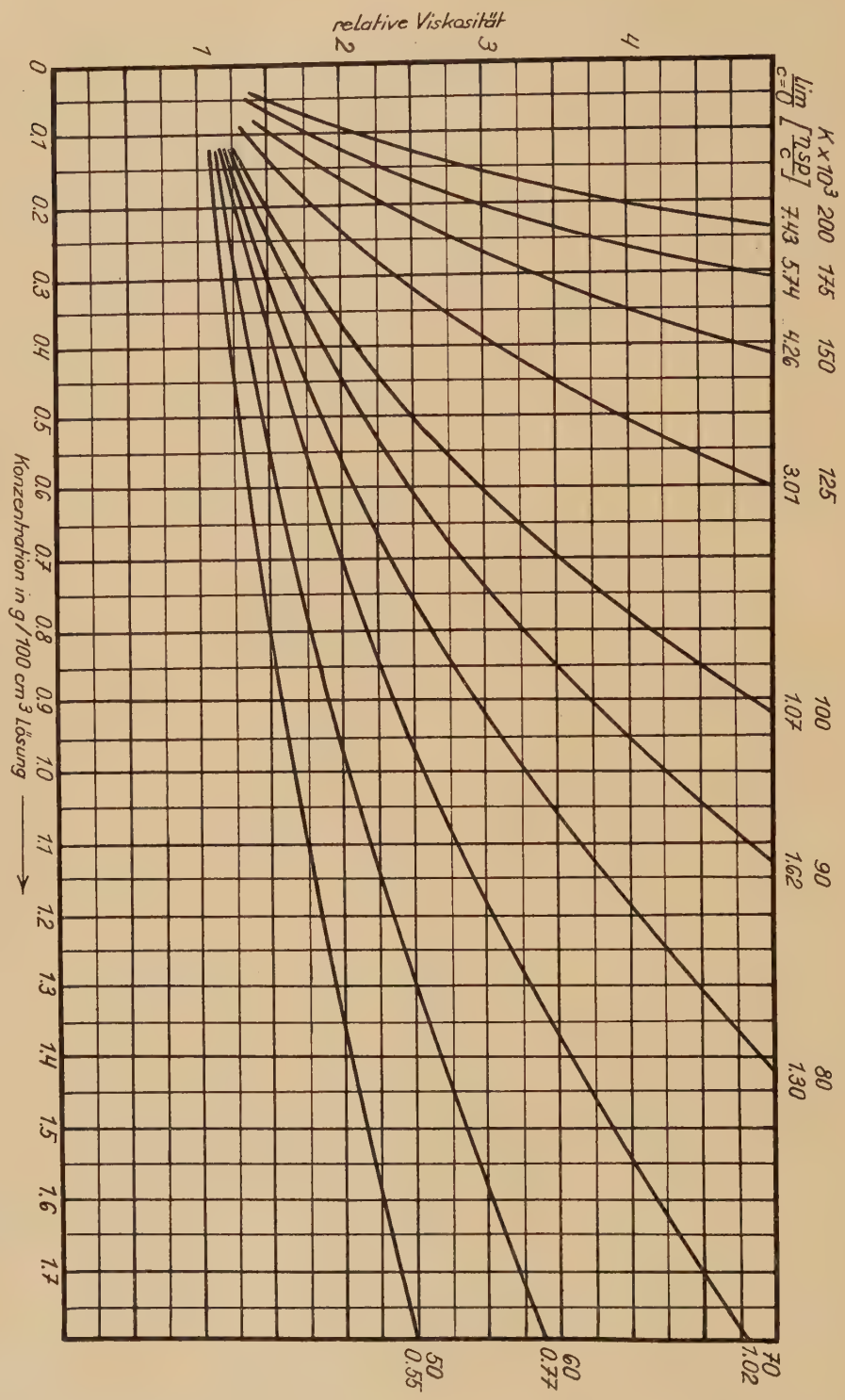


Fig. 2. Tafel zur graphischen Ermittlung der Eigenviskosität und der Grenzviskosität aus der rel. Viskosität.

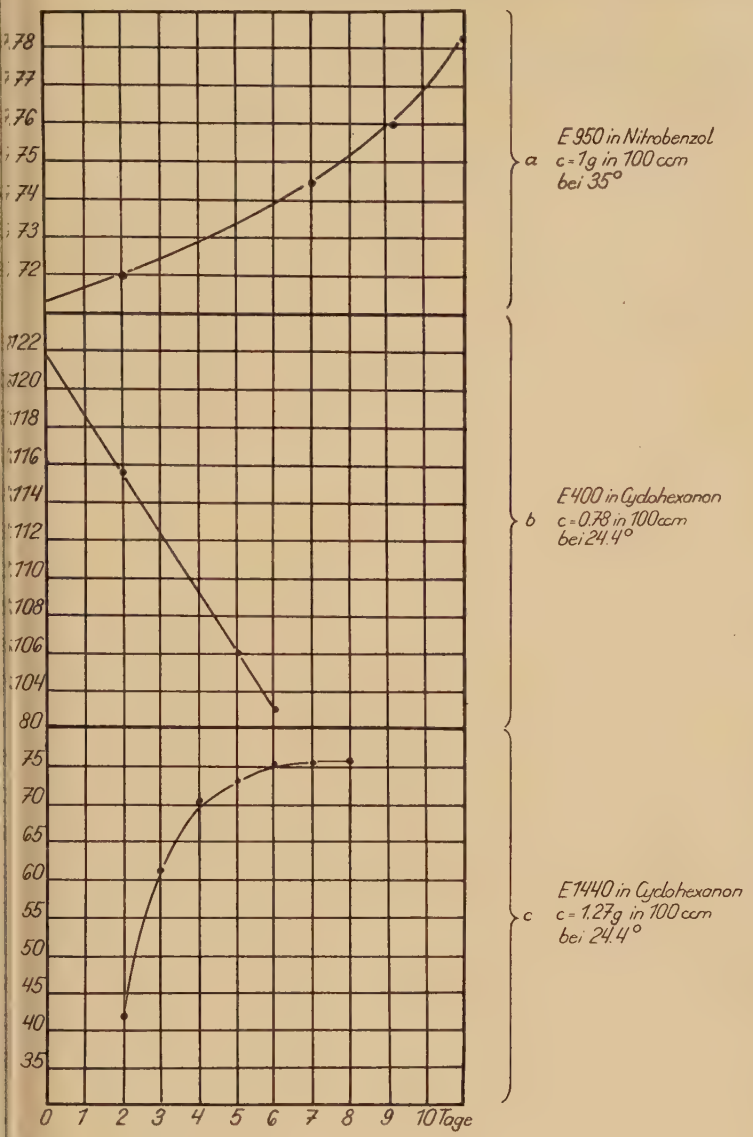


Fig. 3. Änderung des osmotischen Druckes mit der Zeit.
a) Ansteigen durch Abbau,
b) Lineares Absinken (Diffusion durch die Membran),
c) Ansteigen zu einem Endwert (Enfaltung sehr langer Moleküle).

deren Konzentration man bestimmt hat (vgl. Fig. 3a E 400). Bei E 950 war der Druckabfall sehr langsam.

Eine andere Erscheinung ist das fortdauernde Ansteigen des Druckes, das auf Zersetzung der Nitrozellulose beruht und das wir in Nitrobenzol bei 35° beobachtet haben. Derartige Lösungen sind wenig geeignet zu Präzisionsmessungen (Fig. 3b).

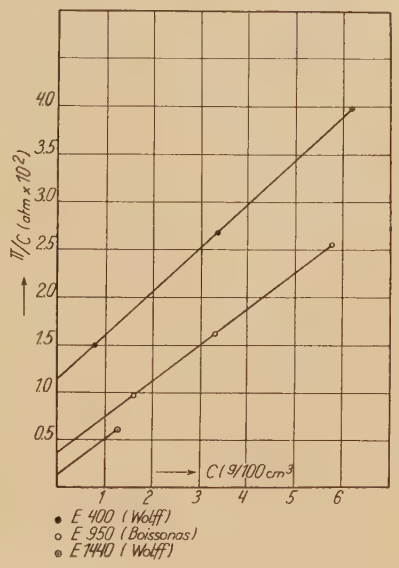


Fig. 4.
Reduzierte osmotische Drucke P/c.

Bei sehr viskosen Nitrozellulosen steigt der osmotische Druck der frisch hergestellten Lösung langsam zum Endzustand an. Es handelt sich, wie noch besonders vermerkt sei, nicht um langsame Einstellung des Gleichgewichts zwischen äußerem Druck und osmotischem Druck, sondern um einen Vorgang, der sich in der Lösung abspielt. Die im festen Zustand miteinander verschlungenen Fadenmoleküle finden beim Lösen erst nach Tagen ihr Lösungsgleichgewicht (Fig. 3c). Dieses Verhalten ist von Carter und Record[8]) auch an Derivaten des Lichenins und Inulins beobachtet worden.

Unsere Resultate sind in Tabelle V zusammengefaßt.

Trägt man den reduzierten osmotischen Druck P/c (c Konzentration in g/100 cm³) gegen c auf, so erhält man gerade Linien (vgl. Fig. 4). Der Druck folgt also der zuerst von Ostwald vorgeschlagenen Gleichung:

$$P = a\,c + b\,c^2;\; P = \frac{RTc}{M} + b\,c^2$$

Dabei ist die Größe b unabhängig vom Molekulargewicht M.

Dieses Resultat ist in bester Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Buchner und

[8]) Carter und Record, J. chem. Soc. **1939**, 660.

Tabelle V. Osmotische Messungen. t = 25°.

c (g/100 cm³)	P (mm H_2O)	P (atm. 10^2)	$P/c \cdot 10^2$	M
		E 400		
6,11	2520	24,4	3,99	
3,29	911	8,82	2,68	
0,78	122	1,16	1,49	
Extrapoliert auf $c=0$			1,13	22000 ± 1000
		E 950*)		
5,77	1540	14,9	2,58	
3,14	516	5,0	1,59	
1,61	164	1,59	0,99	
Extrapoliert auf $c=0$			0,36	68000 ± 2000
		E 1440		
1,206	76	0,74	0,61	
Extrapoliert auf $c=0$			0,17	140000 ± 20000

*) Messungen von Boissonnas und K. H. Meyer.

Steutel, die bei verschiedenen Nitrozellulosen parallele Geraden von ähnlicher Neigung vorfanden. Es ist daher berechtigt, durch den Meßpunkt von E 1440 eine zur Kurve E 950 parallele Gerade zu legen, um den Wert P/c bei c gleich Null zu erhalten und damit das *M.G.* von E 1440 annähernd zu bestimmen.

Das starke Ansteigen des reduzierten osmotischen Druckes (P/c) mit der Konzentration ist bis jetzt bei allen Kettenpolymeren mit Ausnahme des Systems Nitrozellulose-Nitrobenzol beobachtet worden, in dem nach A. Dobry P/c praktisch konstant sein soll. Wir selbst haben dagegen bei Nitrozellulose E 950 vom Molekulargewicht 68000 in Nitrobenzol ein starkes Ansteigen des reduzierten Druckes mit der Konzentration erhalten; die einprozentige Lösung zeigte den Druck $P/c = 0{,}7 \cdot 10^{-3}$ gegenüber $0{,}36 \cdot 10^{-3}$ bei c = Null.

Wie uns Frl. Dobry freundlichst mitgeteilt hat, hat auch sie bei anderen Nitrozellulosepräparaten in Nitrobenzol ein Ansteigen der P/c-Kurve beobachtet; das Präparat, das die Abweichungen vom normalen zeigte, löste sich sehr langsam und sein Druck nahm langsam zu, so daß vermutlich die gleiche Erscheinung vorlag, wie sie in Fig. 3c geschildert ist. Diese Erscheinung war damals noch nicht bekannt und wurde daher nicht in Betracht gezogen; die angegebenen Drucke sind wahrscheinlich keine Gleichgewichtsdrucke.

3. Viskosität und osmotisch bestimmtes Molekulargewicht.

Bekanntlich soll nach Staudinger in polymer-homologen Reihen die Grenzviskosität dem Molekulargewicht proportional sein:

$$\lim_{c=o}\left[\frac{\eta\,\mathrm{spec}}{c}\right] = Km \cdot M$$

worin „*Km*", der Quotient der Grenzviskosität durch das Molekulargewicht, als *Km*-Konstante bezeichnet wird.

Staudinger selbst hat darauf hingewiesen[9]), daß die „Konstante" oft einen Gang zeigt und von niederen zu höheren Gliedern absinkt. Größen, die einen Gang zeigen, pflegt man nicht als „Konstanten" zu bezeichnen; der Ausdruck „Km-Konstante" sollte daher vermieden werden. Da die Grenzviskosität eine symbate Funktion der Kettenlänge ist, erscheint die Beziehung beider Größen in einem begrenzten Bereich als Linearität oder Proportionalität (die Kurve wird durch ihre Tangente ersetzt).

In Tabelle VI ist das an Nitrozellulose bis jetzt vorliegende Material zusammengestellt.

Wie diese Übersicht zeigt, weisen die experimentell ermittelten Quotienten $\eta\,\mathrm{spec}/cM$ (die sogenannte *Km*-Konstanten Staudinger's) untereinander sehr erhebliche Unterschiede auf. Dabei stimmen unsere Werte ziemlich gut mit denen von Buchner und Steutel sowie denen von Dobry überein, weichen aber von den Werten von Staudinger und Schulz erheblich ab. Dies mag an der verschiedenen Einheitlichkeit der verwendeten Präparate liegen; die Viskosität wird durch hochmolekulare Anteile besonders stark beeinflußt, der osmotische Druck (der dem reziproken Molekulargewicht proportional

[9]) Zum Beispiel bei Zelluloseazetaten Staudinger und Daumiller, Liebigs Ann. Chem. **529**, 185 (1937); ferner Polystyrolen Staudinger, Buch Hochmolekulare organische Verbindungen (Berlin 1932) S. 179 und Polyäthylenoxyden, Buch S. 308 sowie Staudinger und Staiger, Liebigs Ann. Chem. **517**, 67 (1935).

Tabelle VI. Vergleich der Viskositäten in Azeton mit den Molekulargewichten.

Material	N-Gehalt	Grenzviskosität	Grundmolekulargewicht	Grenzvisk. (c in Grundmol.	M (osmotisch)	$\frac{\eta\,\text{spec}\,*)}{c \cdot M}$
Eigene Versuche						
E 400	12,4	0,50	271	13,6	22000	$6{,}2 \cdot 10^{-4}$
E 950	12,3	1,70	269	45,7	68000	$6{,}7 \cdot 10^{-4}$
E 1440	12,4	3,31	271	89,7	140000	$6{,}4 \cdot 10^{-4}$
Versuche von Büchner und Steutel.						
Hx 992	12,01	—	264	13,3	19250	$6{,}9 \cdot 10^{-4}$
HL 643	12,20	—	268	30,3	42200	$7{,}2 \cdot 10^{-4}$
LH 470	10,92	—	249	39,3	56500	$6{,}9 \cdot 10^{-4}$
Guncotton	13,46	—	287	62,6	96000	$6{,}5 \cdot 10^{-4}$
Blast. sol.	12,12	—	266	152	204000	$7{,}5 \cdot 10^{-4}$
Versuche von Dobry.						
Nitrozellulose	—	—	—	78,3	100000	$7{,}8 \cdot 10^{-4}$
Versuche von Staudinger und Schulz.						
Nitrozellulosen, hergestellt aus:						
1. Linters, schwach gebleicht	—	—	—	450	443000	$10{,}2 \cdot 10^{-4}$
2. Linters, stärker gebleicht	—	—	—	210	176000	$11{,}2 \cdot 10^{-4}$
3. Linters, stark gebleicht	—	—	—	82	82000	$10{,}1 \cdot 10^{-4}$
4. Viskose-Seide	—	—	—	59	51000	$11{,}8 \cdot 10^{-4}$
5. Fraktioniertes Produkt	—	—	—	180	189000	$9{,}5 \cdot 10^{-4}$

*) Sogenannte Km-Konstante.

ist) durch die niedermolekularen. Je weniger homogen also ein Präparat ist, desto größer wird der Quotient $\frac{\eta\,\text{spec}}{c\,M}$. Daraus ist zu schließen, daß die von Staudinger und Schulz verwendeten Nitrozellulosen sehr uneinheitlich waren. Diese Annahme wird durch folgende Angabe der Autoren bestätigt: beim Fraktionieren ihrer Produkte sank die Km-Konstante von 10,5 auf 9,5. Es ist daher bedenklich, technische Materialien durch „Polymerisationsgrade" zu charakterisieren, die nichts anderes sind als Grenzviskositäten, die mit einer ziemlich willkürlich gewählten Zahl multipliziert sind. Vielmehr ist der bei anderen technischen Materialien, z. B. Benzinen, Paraffinen, Schmierölen geübte Brauch vorzuziehen, eine physikalische Eigenschaft (z. B. die Eigenviskosität) direkt zur Charakterisierung zu benutzen. Zur genaueren Kennzeichnung reicht jedenfalls die Angabe des mittleren Polymerisationsgrades oder mittleren Molekulargewichts nicht aus; diese muß durch Angaben über die Einheitlichkeit ergänzt werden, wozu eine wiederholte Fraktionierung und eine Untersuchung der Fraktionen notwendig ist.

Zusammenfassung,

1. Die Abhängigkeit der relativen Viskosität von der Konzentration im System Nitrozellulose-Aceton läßt sich gut durch die Fikentscher'sche Gleichung wiedergeben. Die „Eigenviskosität" ist daher geeignet zur viskosimetrischen Charakterisierung von Nitrozellulosen. Eine quantitative Beziehung zwischen „Eigenviskosität" und „Grenzviskosität" $\lim_{c=0}\left[\frac{\eta\,\text{spec}}{c}\right]$ (gleich intrinsic viscosity) $\lim_{c=0}\left[\frac{\ln \eta\,\text{rel}}{c}\right]$ wird gegeben.

2. Der Quotient: Grenzviskosität durch mittleres Molekulargewicht (von Staudinger als „Km-Konstante" bezeichnet), schwankt je nach der Einheitlichkeit der Nitrozellulose von $6{,}2 - 11{,}8 \cdot 10^{-}$. Zur viskosimetrischen Charakterisierung technischer Nitrozellulosen sollte man sich daher auf die Angabe der Viskosität beschränken und damit dem bei anderen technischen Materialien (z. B. Schmierölen) herrschenden Brauch anpassen, anstatt „Polymerisationsgrade" anzugeben, die in Wirklichkeit nur $\frac{\eta\,\text{spec}}{c}$ Werte sind, die mit einer recht willkürlich gewählten Zahl multipliziert sind.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule Prag (Vorstand: Prof. Dr. G. F. Hüttig).

Der Übergang von Anatas in Rutil und seine Beeinflussung durch die Anwesenheit von Chlorwasserstoffgas.

(Aktive Oxyde und Reaktionen fester Stoffe. 117. Mitteilung.)[1]

Von Gustav F. Hüttig und Kurt Kosterhon (Prag),

mit Röntgenaufnahmen von Otto Hnevkovsky und Dichtebestimmungen von Ernst Cerny.

(Eingegangen am 11. September 1939)

1. Fragestellung.

Hüttig, Markus und Hnevkovsky[2]) haben kürzlich Untersuchungen über den Übergang des γ-Aluminiumoxydes in α-Aluminiumoxyd abgeschlossen. Hierbei wurde so verfahren, daß verschiedene Anteile des stets gleichen Aluminiumoxyd-Hydrates unter sonst gleichen Umständen auf verschieden hohe Temperaturen ($=t_1$) erhitzt wurden. So wurde nach dem Auskühlen eine Präparatenreihe erhalten, welche einen Übergang im Sinne der Vorgänge $\gamma\text{-}Al_2O_3 \cdot xH_2O \rightarrow \gamma\text{-}Al_2O_3 \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$ darstellte. Die einzelnen Präparate wurden auf ihre Röntgencharakteristik und ihre Lösbarkeiten untersucht; unter Lösbarkeit verstehen wir die von der Versuchsdauer praktisch unabhängige, in Lösung gegangene Menge, wenn das Präparat unter definierten, vergleichbaren Verhältnissen mit einem Lösungsmittel (z. B. Salzsäure) behandelt wird. Die wichtigsten hier interessierenden Ergebnisse waren hierbei die folgenden: Die in Lösung gegangene Menge ist in erster Näherung proportional der Größe der Einwaage. Die Präparate verhalten sich in vieler Beziehung so, als ob sie aus einem sehr leicht und einem sehr schwer löslichen Anteil gemischt wären. Bei gleicher Einwaage und unter sonst vergleichbaren Umständen zeigt die in der Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur ($= t_1$) dargestellte Lösbarkeit in dem Gebiete der eigentlichen Modifikationsumwandlung verschiedene Wendepunkte (Maxima, verdeckte Maxima), welche mit dem Hedvall'schen Effekt in kausalen Zusammenhang gebracht wurden. Es ergeben sich ferner Anhaltspunkte für die die Lösbarkeit beeinflussenden Faktoren. Schließlich wurde festgestellt, daß die Umwandlung $\gamma\text{-}Al_2O_3 \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$ durch die Anwesenheit von Fremdgasen katalytisch beeinflußt wird; dieser Einfluß ist um so größer, je größer die (unter den betrachteten Verhältnissen zu einer Verbindungsbildung selbstverständlich aber nicht ausreichende) Affinität des Fremdgases zu dem Al_2O_3 ist; unter einem Dutzend diesbezüglich untersuchter Fremdgase zeigte das Chlorwasserstoffgas die größte katalytische Wirkung.

Um die Verallgemeinerungsfähigkeit dieser Erkenntnisse zu prüfen, wurde in ähnlicher Weise der gleichfalls monotrope Übergang TiO_2 (Anatas) $\rightarrow TiO_2$ (Rutil) untersucht, worüber im nachfolgenden berichtet wird. Das Ausgangsprodukt war ein durch Hydrolyse von Titansulfat hergestelltes Präparat.

2. Die Lösbarkeit in Abhängigkeit von der Größe der Einwaage.

Es war zunächst notwendig, sich durch Vorversuche zu unterrichten, inwieweit die beobachtbaren Lösbarkeiten von der Größe der Einwaage abhängen. Hierzu wurde eine Präparatenreihe verwendet, welche auf ähnlichem, aber nicht identischem Wege entstanden ist wie diejenige, deren Eigenschaften in Abschn. 4 mitgeteilt sind. Die Versuchsbedingungen waren die gleichen, wie sie für die Kurve *e* der Fig. 2 galten, nur daß bei den einzelnen Versuchen die Größe der Einwaage ($=a$) variiert wurde. Die Ergebnisse sind in der Fig. 1 mitgeteilt, wo auf der Abszisse die Größe der Einwaage ($= a$) und auf der Ordinate die in Lösung

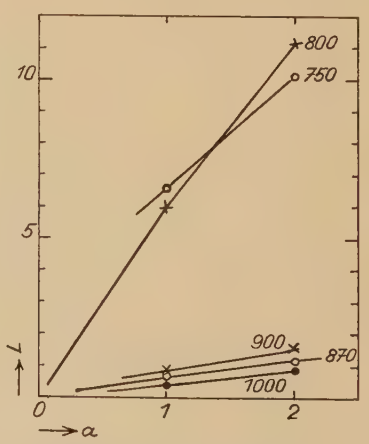


Fig. 1. Abhängigkeit der Lösbarkeit (= L) von der Größe der Einwaage (= a).

[1]) G. F. Hüttig, 113. Mitt., Z. Elektrochem. **44**, 571 (1938).

[2]) G. F. Hüttig, G. Markus und O. Hnevkovsky, Kolloid-Z. **88**, 274 (1939).

gegangene, kolorimetrisch bestimmte Menge TiO_2 (= L) aufgetragen ist. Die an dem gleichen Präparat erhaltenen Ergebnisse sind miteinander verbunden und die Temperatur (= t_1) der Vorbehandlung hinzugeschrieben.

In prinzipiell der gleichen Weise, wie sie von Hüttig, Markus und Hnevkovsky (loc. cit., Abschn. 8 und 12) an Präparaten des Übergangs γ-$Al_2O_3 \rightarrow \alpha$-$Al_2O_3$ und ebenso auch an gepulvertem α-Al_2O_3 beobachtet wurde, ist auch hier in erster Näherung eine Proportionalität zwischen Einwaage und Lösbarkeit feststellbar. Es ist somit wahrscheinlich, daß sich dieses System auch in bezug auf die Variation der anderen die Lösbarkeit bestimmenden Größen (Volumen = b und Konzentration = c des Lösungsmittels, die Dauer = τ_2 und die Temperatur = t_2 des Lösungsversuches) grundsätzlich so auswirkt, wie es bei den Aluminiumoxyd-Präparaten beobachtet und gedeutet wurde.

3. Die Präparate und die Untersuchungsmethoden.

Wird eine verdünnte Titansulfatlösung in der Kälte mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag bis zur Sulfatfreiheit des Waschwassers gewaschen und bei $t_1 = 100^0$ getrocknet, so erhält man eine körnige Substanz, deren Röntgenbild eine allgemeine Schwärzung aufweist; diese Schwärzung hat ihr Maximum an der Stelle, wo bei den späteren Aufnahmen die intensivste Linie des Anatases liegt. — Wird das gleiche Präparat während 20 Stunden unter Wasser am Wasserbad erhitzt, filtriert und bei 100° getrocknet, so erhält man ein grobes Pulver, dessen Röntgenogramm deutlich die Linien des Anatases zeigt; eine Vergrößerung der Zahl und der Intensität der Linien erhält man, wenn das Erwärmen unter Wasser 36 Stunden dauert; ein genauer Vergleich der Röntgenogramme der beiden letzteren Präparate zeigt, daß zwar sehr kleine, aber den Versuchsfehler überschreitende Abweichungen in der Lage der Linien vorhanden sind. — Ein durch Fällen einer wässerigen Titantetrachlorid-Lösung mit Ammoniak hergestelltes und während 3 Stunden auf $t_1 = 700^0$ gehaltenes Präparat zeigte gleichfalls scharfe Linien des Anatases; die bei diesem Bild anscheinend vorhandenen schwachen Andeutungen von Rutil-Linien müssen als zweifelhaft bezeichnet werden, da bei einem anderen bei der noch höheren Temperatur $t_1 = 850^0$ ($\tau_2 = 1$ Stunde) hergestellten Präparat solche Andeutungen von Rutil-Linien nicht beobachtet werden konnten. Die zwischen 850° und 900° vorerhitzten Präparate zeigen in ihren Röntgenogrammen die Linien des Anatases und Rutils; die näheren Angaben darüber können den Kurven b und c der Fig. 2 entnommen werden. — Ein während 1 Stunde auf 1100° gehaltenes Präparat gibt nur noch die Röntgencharakteristik des Rutils. — Sämtliche Aufnahmen wurden mit der durch Nickel filtrierten Kupfer(K_α)-Strahlung bei Stäbchendicken zwischen 0,12 bis 0,15 mm aufgenommen.

Die Lösbarkeiten wurden nach zwei voneinander unabhängigen Methoden bestimmt, welche wir als die „gravimetrische" und die „kolorimetrische" Methode bezeichnen. Bei der ersteren wurde der Lösungsversuch mit einer Einwaage (= a) begonnen und nach seiner Beendigung der ungelöste Rückstand (= d) abfiltriert, gewaschen, hoch geglüht und gewogen. Die Differenz ($= a - d = L$) gibt die in Lösung gegangene Menge an. Es liegt somit das gleiche Prinzip vor, wie es bei Hüttig, Markus und Hnevkovsky (loc. cit. Abschn. 5) angewendet wurde. Selbstverständlich darf hier unter a nur die eingewogene Menge TiO_2 verstanden werden, es ist also von der tatsächlich vorgenommenen Einwaage der auf Grund der Analyse bekannte Gehalt an verflüchtigbaren und auch derjenige an wasserlöslichen Stoffen in Abzug zu bringen.

Bei dem „kolorimetrischen" Verfahren wurde das Filtrat des Lösbarkeitsversuches einschließlich des Waschwassers verwendet. Diese Flüssigkeit wurde nahezu bis zur Trockene eingedampft, dann vollständig in einen Meßkolben überführt und durch Zusatz von Wasser und Wasserstoff-Peroxyd auf ein bekanntes Volumen gebracht. Allen kolorimetrischen Vergleichen lag eine Testlösung zugrunde, die aus dem Präparat „Acidum Titanicum anhydricum, purum" hergestellt wurde, wobei bei der Konzentrationsberechnung ein Gehalt von 2,8 Proz. Glühverlust (eigene Bestimmung) bei einem Gehalt von 98,5 Proz. TiO_2 (Angabe von Merck) in dem Glührückstand berücksichtigt werden mußte.

Bei dem kolorimetrischen Verfahren müssen an die Reinheit der zu dem Lösbarkeitsversuch verwendeten Schwefelsäure die höchsten Anforderungen gestellt werden. Verwendet man die in dem Handel als „chemisch rein" bezeichnete Schwefelsäure, so wird das Filtrat, in welchem die TiO_2-Bestimmung erfolgen soll, bei dem Eindampfen braun und trüb und muß nach dem Verdünnen filtriert werden. Ein Versuch zeigte, daß dann nur 70 Proz. des ursprünglich vorhandenen TiO_2 im Filtrat festgestellt wurden. Die Merck'sche Schwefelsäure pro analysi „für forensische Zwecke" zeigt diesen Übelstand nicht; bei dem Eindampfen und Wiederverdünnen bleibt die

Lösung vollkommen klar und kann ohne Filtration kolorimetriert werden; wir haben auf diese Weise 99 Proz. des in bekannter Menge vorhandenen TiO_2 festgestellt. Wurde die klare Lösung vor dem Kolorimetrieren filtriert, so wurden nur 91 Proz. des TiO_2 in dem Filtrat festgestellt. Bei der Beurteilung der Arbeitsmethode ist zu bedenken, daß es sich hier um Lösungen mit sehr kleiner Konzentration des TiO_2 handelt. Die Übereinstimmung zwischen den „gravimetrisch" und den „kolorimetrisch" ermittelten Werten ist meist befriedigend; in der Fig. 2 ermöglichen die Kurven *d* und *e* einen Vergleich der nach beiden Methoden erhaltenen Resultate.

Versuche, welche F. Pospischil über die Dauer des Lösbarkeitsversuches ausführte, zeigten, daß nach der Versuchszeit $\tau_2 = 60'$ die gleichen *L*-Werte wie nach $\tau_2 = 30'$ erhalten werden.

Die Dichtebestimmungen wurden in dem Vakuumpyknometer vorgenommen, so wie dies von uns schon vielfach geschehen ist und auch beschrieben wurde[3]). Die Bestimmungen erfolgten bei $t_2 = 25{,}0^0$ C mit einer Petroleumfraktion von der Dichte $= 0{,}80312$ als Pyknometerflüssigkeit.

Die Ermittlung der hygroskopischen Eigenschaften erfolgte in prinzipiell der gleichen Weise wie dies bei Hüttig und Cassirer[4]) angegeben ist.

Der in den Präparaten erhaltene verflüchtigbare Anteil („Glühverlust") wurde stets als die bei einem einstündigen Erhitzen auf 1100° stattfindende Gewichtsabnahme bestimmt.

4. Die Veränderungen der Eigenschaften im Verlaufe der Umwandlung Anatas → Rutil bei einer ansteigenden Erhitzung an der Luft. — Experimentelle Grundlagen.

Von einem durch Hydrolyse von Titantetrachlorid hergestellten und bis auf einen Glühverlust von 6,63 Proz. vorgetrockneten Präparat (= Ausgangspräparat) wurden verschiedene Anteile in der Dauer von $\tau_1 = 1$ Stunde auf verschieden hohe Temperaturen ($= t_1$) erhitzt und von der so erhaltenen Präparatenreihe die in Fig. 2 angegebenen Eigenschaften bestimmt.

Von dem Ausgangspräparat wurde der in Wasser lösliche Anteil bestimmt, indem 2,0079 g bei 25° mit 20 ccm Wasser eine halbe Stunde gerührt wurden. Das nicht vollständig klare Filtrat wurde in dem Platintiegel eingedampft, der Eindampfrückstand wog 0,0033 g; hiervon waren 0,0008 g TiO_2 (Aufschluß mit Kaliumpyrosulfat und Kolorimetrieren). Der wasserlösliche, nicht aus TiO_2 bestehende Anteil betrug somit 0,0025 g, das sind 0,12 Proz.

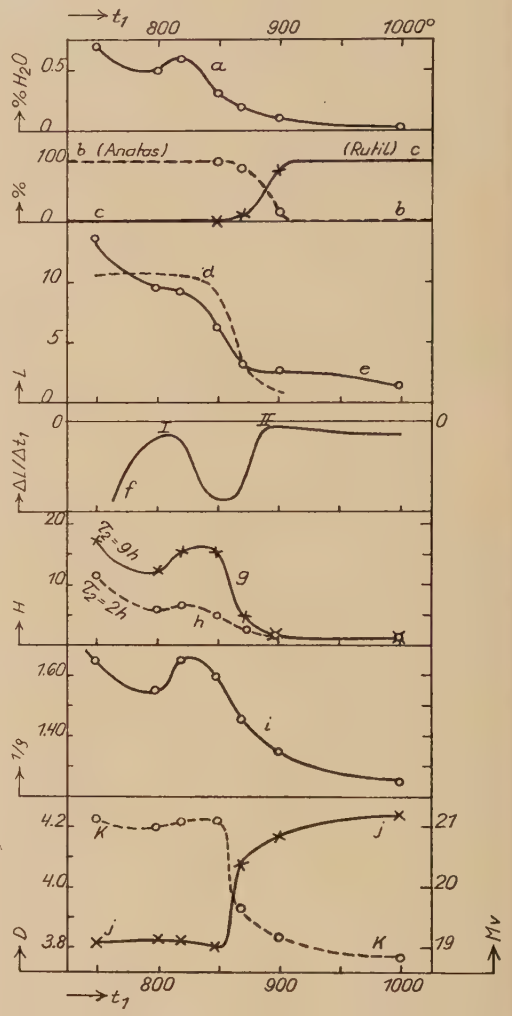


Fig. 2. Wassergehalt, Röntgenbild, Lösbarkeit, Hygroskopizität, Schüttvolumen und Dichte im Verlauf des Überganges Anatas → Rutil.

In der Fig. 2 ist auf der Abszisse die Temperatur ($= t_1$) der Vorbehandlung aufgetragen. Die Kurve *a* gibt an, wieviel Proz. verflüchtigbare Substanz in dem Präparat noch enthalten waren. Die Kurve *b* zeigt den prozentualen Gehalt an Anatas, die Kurve *c* den prozentualen Gehalt an Rutil an, so wie diese Werte an Hand der Röntgenbilder abgeschätzt werden konnten. Die Kurven *d* und *e* stellen die Lösbarkeiten ($= L$) dar; hierbei gibt *L* die Anzahl mg TiO_2 an, welche bei

[3]) W. Biltz, Z. anorg. allg. Chem. **121**, 260 (1922), Fig. 1, vgl. auch W. Biltz und E. Birk, Z. anorg. allg. Chem. **134**, 130 (1924).

[4]) G. F. Hüttig und S. Cassirer, 92. Mitt., Z. anorg. allg. Chem. **224**, 235 (1935).

einer Einwaage von 2,50 g TiO_2 (+ zugehöriger verflüchtigbarer + wasserlöslicher Anteil), bei stets der gleichen Art des Rührens (160 Umdrehungen in der Minute) mit 20,0 ccm einer 17,0 molaren Schwefelsäure bei 25,0° nach einer halben Stunde in Lösung gegangen waren. Die Kurve *d* gibt die nach der vorhin als „gravimetrisch" bezeichneten Methode erhaltenen Werte, die Kurve *e* die auf „kolorimetrischem" Wege erhaltenen Werte an; F. Pospischil hat an dem gleichen und auch anderen Ausgangspräparaten Kurven beobachtet, deren Verlauf mit der Kurve *e* genauestens übereinstimmt, so daß die Realität dieser Erscheinungen völlig sichergestellt ist. Die Kurve *f* stellt die sich aus der Kurve *e* ergebenden Differentialquotienten $\Delta L/\Delta t_1$ in einem beliebigen Maße dar. Die Kurven *g* und *h* zeigen die Hygroskopizitäten an; sie geben die Anzahl mg Wasser an, welche bei einer Einwaage von 0,504 g TiO_2 (+ zugehöriger verflüchtigbarer + wasserlöslicher Anteil) von dem Präparat im Vakuumexsikkator über 5proz. Schwefelsäure bei 13° nach $\tau_2 = 2$ Stunden (Kurve *h*) und dann nach weiteren 7 Stunden, also insgesamt nach $\tau_2 = 9$ Stunden (Kurve *g*) aufgenommen wurden; da sich sämtliche Präparate zu gleicher Zeit in dem gleichen Exsikkator befanden, ist die strenge Vergleichbarkeit dieser Werte gewährleistet. Die Kurve *i* gibt das „Schüttvolumen" ($= 1/\varrho$) an, das ist dasjenige Volumen (ccm), welches 1 g des geschütteten und geschüttelten Pulvers beansprucht. Die Kurve *j* gibt die im Vakuumpyknometer bestimmten Dichten ($= D$) an; die Kurve *k* zeigt die aus den Dichten berechneten Molekularvolumina ($= Mv$, Ordinate rechts) an, wobei in der der Berechnung zugrunde liegenden Formel $TiO_2 \cdot xH_2O$ der gesamte verflüchtigbare Anteil als Wasser gesetzt wurde und der wasserlösliche Anteil unberücksichtigt blieb.

Die im Vakuumpyknometer bei 25,0° C bestimmte Dichte des bei 1000° hergestellten Rutils (mit 0,04 Proz. H_2O) betrug 4,243. Die in gleicher Weise bestimmte Dichte des bei 850° vorbehandelten Anatases (mit 0,31 Proz. H_2O) betrug 2,489.

5. Die Veränderungen der Eigenschaften im Verlaufe der Umwandlung Anatas → Rutil bei einer ansteigenden Erhitzung an der Luft. — Auswertung.

In der der Fig. 2 zugrunde liegenden Präparatenreihe hat die Umbildung des Anatas-Kristallgitters in dasjenige des Rutils bei dem auf 850° vorerhitzten Präparat noch nicht begonnen und ist bei den wenig über 900° (etwa 920°) vorerhitzten Präparaten praktisch vollendet; die Gitterumbildung vollzieht sich also in dem verhältnismäßig schmalen Temperatur-Intervall etwa von 850° bis 920°. Dies geht aus den Röntgenaufnahmen hervor (Kurven *b* und *c*) und ebenso aus dem steilen, fast sprungweisen Anstieg der Dichten in diesem Gebiet (Kurve *j*). Die beiden genannten Eigenschaften machen Aussagen über den Zustand des Gesamtaggregates. Im Gegensatz hierzu stehen die Lösbarkeiten, welche nach den Erfahrungen von Hüttig und Markus (loc. cit.) in erster Reihe von der Beschaffenheit der Oberfläche bedingt sind. Diese Eigenschaft ($= L$, vgl. Kurve *e*) ist es, deren steiler Abfall gerade in dem Gebiete der größten Umbaugeschwindigkeit des Gitters eine Verzögerung erleidet. Dies tritt namentlich in der differenzierten Kurve *f* in dem mit II bezeichneten Wendepunkt deutlich in Erscheinung (Hedvall'sches Prinzip).

Bevor der Umbau des Gitters einsetzt, also etwa in dem Temperaturintervall von 800° bis 850° zeigen alle auf die Oberflächenbeschaffenheit ansprechenden Methoden eine Revolution in der Oberfläche an, welche bei etwa 820° ihren Höhepunkt erreicht. Die den Wassergehalt des Präparates anzeigende Kurve *a*, die das Schüttgewicht betreffende Kurve *i* und die die Hygroskopizität betreffende Kurve *h* zeigen bei 820° ein Maximum, die die Lösbarkeit darstellende Kurve *e* (vgl. hierzu auch den Wendepunkt I der Kurve *f*) geht bei der gleichen Temperatur durch ein „verdecktes" Maximum hindurch. Die bevorstehende, aber noch nicht begonnene Gitterumwandlung bereitet sich in der Oberfläche vor; die damit verbundene Lockerung oder Umgruppierung der Oberflächenmoleküle ruft vorübergehende Aktivitätssteigerungen hervor, die wesensgleich mit den die Umwandlung der Gesamtgitter betreffenden Hedvall'schen Effekten sind.

Besonders lehrreich ist in dieser Beziehung der Vergleich der Kurven *h* und *g*. Die Kurve *h* gibt die nach einer kurzen Zeit (2 Stunden) aufgenommene und daher noch sehr kleine und im wesentlichen wohl nur auf der Oberfläche adsorbierte Wassermenge an; bei dieser Kurve liegt das Aktivitätsmaximum etwa bei dem auf 820° vorerhitzten Präparat. Die Kurve *g* gibt die nach einer längeren Zeit (9 Stunden) aufgenommene und daher schon etwas größere und wohl auch zum Teil in das Kristallinnere eingedrungene Wassermenge an; für diese Kurven ist das Aktivitätsmaximum in der Richtung gegen die höheren Vorerhitzungstemperaturen — etwa auf 840° — verschoben, wo bei einer vielleicht schon wieder ein-

setzenden Tendenz zur Stabilisierung der Moleküle in der Oberfläche eine Auflockerung des Kristallinnern in Erscheinung tritt.

Auch die Molekularvolumina (Kurve *k*) zeigen in diesem Gebiete den Durchgang durch ein Maximum („Aufblähung") an. Hier, wo es sich um die Erfassung einer reinen Gittereigenschaft handelt, ist dieses Maximum bis zu der Vorerhitzungstemperatur von 850° verschoben, also unmittelbar an den Beginn der Modifikationsumwandlung; das Kristallgitter des Anatases (einschließlich des mit ihm verbundenen kleinen Wassergehaltes) erreicht unmittelbar vor dem Beginn des Umkippens in das Rutilgitter ein Maximum der Raumbeanspruchung und damit wohl auch der Auflockerung.

6. Die Beeinflussung des Umwandlungsverlaufes Anatas → Rutil durch die Anwesenheit von Chlorwasserstoffgas. — Experimentelle Grundlagen.

Die gleiche Präparatenreihe, wie sie als Grundlage für die in Abschn. 4 beschriebenen Untersuchungen verwendet wurde, wurde aus dem gleichen Ausgangspräparat in genau der gleichen Weise neuerlich hergestellt, nur daß diesmal die Vorerhitzung auf die Temperatur t_1 in einem trockenen Strom von Chlorwasserstoffgas erfolgte. Dieses Gas wurde durch Eintropfen einer konzentrierten Schwefelsäure in eine konzentrierte Salzsäure dargestellt; der langsame Gasstrom passierte einen mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Blasenzähler und ein mit Kalziumchlorid gefülltes Glasrohr, um dann in den vertikal gestellten elektrischen Ofen von unten einzutreten; in der Mitte dieses Ofens befand sich ein an die Wandungen eng anliegender Porzellantiegel mit Siebboden, auf welchem die zu erhitzende Substanz lagerte; die Lötstelle des der Temperaturmessung dienenden Thermoelementes befand sich wie immer in der Mitte der Substanz.

Von den einzelnen Gliedern dieser Präparatenreihe wurde der „Glühverlust" in der gleichen Weise bestimmt, wie dies in bezug auf die Kurve *a*, und die Lösbarkeit, wie dies in bezug auf die Kurve *e* der Fig. 2 (Abschn. 4) geschehen ist. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in der gleichen Weise wie in Fig. 2 in der Fig. 3 dargestellt.

In der Fig. 3 gibt die Kurve *l* die Glühverluste, die Kurve *m* die Lösbarkeiten und die Kurve *n* die Veränderungen der Lösbarkeit mit der Vorerhitzungstemperatur ($= \Delta L/\Delta t_1$) an; alle diese Kurven, die sich auf die im Chlorwasserstoffstrom dargestellten Präparate beziehen, sind stark voll ausgezogen. Für Vergleichszwecke sind in den gleichen Koordinatensystemen die gleichen Eigenschaften durch gestrichelte Kurven dargestellt, die sich jedoch auf die an der Luft erhitzten Präparate beziehen; diese Kurven und ihre Bezeichnungsweise (*a*, *e*, *f*) sind die gleichen wie in Fig. 2. Die Kurve *o* ist die Differenz zwischen den Kurven *m* und *e*, sie gibt also an, um wieviel die Lösbarkeit der im Chlorwasserstoffstrom vorerhitzten Präparate größer ist als der an der Luft vorerhitzten. Die Röntgencharakteristik der im Chlorwasserstoffstrom hergestellten Präparate ist angenähert die gleiche wie die der entsprechenden an der Luft hergestellten Präparate, nur zeigen die ersteren eher eine Verlangsamung in der Rutilbildung an.

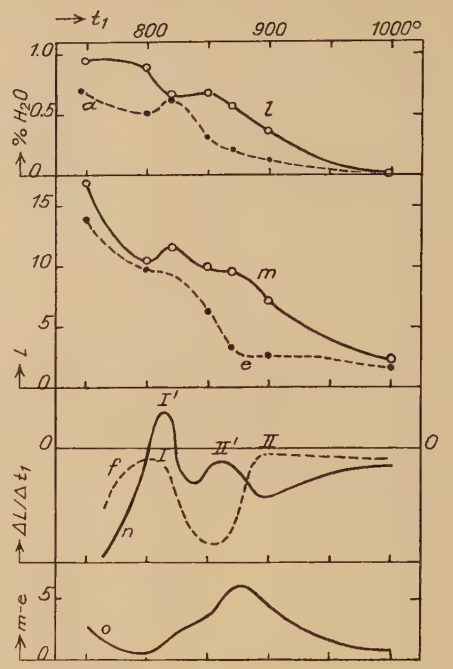


Fig. 3. Glühverlust und Lösbarkeit im Verlauf des Überganges Anatas → Rutil in Gegenwart von Chlorwasserstoffgas.

7. Die Beeinflussung des Umwandlungsverlaufes Anatas → Rutil durch die Anwesenheit von Chlorwasserstoffgas. — Auswertung.

Der Vergleich der Kurven *m* und *e* lehrt, daß die Lösbarkeitsunterschiede der im HCl-Strom und der an der Luft vorerhitzten Präparate bei den zwischen 750° und 800° und dann wieder bei den auf 1000° vorerhitzten Präparaten gering sind. Bei den zwischen etwa 820° und 950° vor-

erhitzten Präparaten ist die Lösbarkeit der im HCl-Strom vorerhitzten Präparate wesentlich größer als der an der Luft vorerhitzten Präparate. Am anschaulichsten unterrichtet darüber die Kurve *o*, wo diese Unterschiede auf den Ordinaten aufgetragen sind. Man ersieht daraus, daß diese Unterschiede ein hohes Maximum (etwa bei $t_1 = 875^0$) dort erreichen, wo sich die Umbildung aus Anatas in Rutil im vollsten Gange befindet, wo also bei den lufterhitzten Präparaten etwa 50 Proz. Anatas und 50 Proz. Rutil vorliegen (vgl. die Kurven *b* und *c* der Fig. 2). Da eine erhöhte Lösbarkeit einer erhöhten „Auflockerung" (zumindest der Oberfläche) entsprechen muß, so muß also die Gegenwart von Chlorwasserstoffgas die Bildung der aufgelockerten (aktivierten) Zustände begünstigen. Entsprechend den Ausführungen des Abschn. 5 wird sich diese Aktivitätssteigerung bei den etwa zwischen 800° und 850° vorerhitzten Präparaten auf Oberflächenvorgänge, bei den etwa zwischen 850° und 875° vorerhitzten auf Gittervorgänge beziehen. Veranlaßt die Anwesenheit von Chlorwasserstoffgas eine raschere und wohl auch weitgehendere Auflockerung („Aufknöpfung") des Gitters des Ausgangsstoffes, so wird — falls sonst keinerlei Wirkung des gasförmigen Mediums vorliegt — auch der nachfolgende Vorgang, nämlich die Stabilisierung („Zuknöpfung") in die Anordnung des Gitters des stabilen Reaktionsproduktes entsprechend früher (d. h. schon bei tieferen Vorerhitzungstemperaturen) eintreten müssen. Eine solche Sachlage bestimmt im wesentlichen den Übergang γ-Al_2O_3 $\rightarrow \alpha$-Al_2O_3; hier wird in Gegenwart von Chlorwasserstoffgas nicht nur die Auflockerung des γ-Al_2O_3, sondern auch die Bildung des α-Al_2O_3 früher beobachtet; man kann hier also auch von einer positiven katalytischen Wirkung des Chlorwasserstoffs auf die Bildung des α-Al_2O_3 oder von einer „Mineralisator"-Wirkung sprechen.

Eine solche Sachlage läßt sich an Hand der schematischen Darstellung der Fig. 4 gut veranschaulichen. Auf der Abszisse sei die Temperatur der Vorbehandlung ($=t_1$), auf der Ordinate sei die durch eine Modifikationsumwandlung bedingte „Auflockerung" gezeichnet, wie sie z. B. als „Reaktionsbereitschaft" oder „Lösbarkeit" in Erscheinung tritt. Die schwach voll ausgezogene Kurve *A* möge den Gang der Auflockerung darstellen, wie er sich bei Abwesenheit eines Fremdgases ergibt (= Hedvall'scher Effekt); sie ist durch ein Ansteigen und nachheriges Abklingen der Auflockerung gekennzeichnet. Ist ein Fremdgas (z. B. HCl) anwesend, das die Entstehung der Auflockerungszustände beschleunigt und etwa auch deren Intensität vergrößert, so wird eine solche Wirkung durch die stark voll ausgezogene Kurve *B* dargestellt werden können. Wenn die Wirkung des Fremdgases damit erschöpft ist, so klingt die Auflockerung etwa entsprechend dem gestrichelten Ast *C* ab; dieser folgt der gleichen Gesetzmäßigkeit wie der absteigende Ast der Kurve *A*, nur daß er von einem höheren Auflockerungsgrad seinen Ausgang nimmt. Bei einer solchen Sachlage kann also die Gegenwart eines Fremdgases nicht nur die Auflockerung, sondern auch die Bildung des nicht mehr aufgelockerten stabilen Zustandes der entstehenden Modifikation beschleunigen.

Wir haben uns die auflockernde Wirkung des Fremdgases (z. B. HCl) auf die sich umwandelnde Modifikation (z. B. γ-Al_2O_3) so vorzustellen, daß das Gas auf die Moleküle des sich umwandelnden Aggregates mit Kräften einwirkt, die eine Verbindungsbildung (z. B. $AlCl_3$) zum Ziele hat, ohne daß allerdings diese Kräfte zu einem Erfolg ausreichend groß wären. So kann man sich also vorstellen, daß sie in dem festen Aggregat die Auflockerungsvorgänge, nicht aber die mit der Bildung der neuen Modifikation verbundenen Stabilisierungsvorgänge begünstigen. Wenn nun das Fremdgas die Bildung der aufgelockerten Zustände beschleunigt und ihr Ausmaß vergrößert, dann ist es sehr wahrscheinlich, daß es auch die Lebensdauer dieser Zustände mehr oder minder verlängert; nach einem bekannten Prinzip [vgl. Hüttig, Radler und Kittel[5]) S. 448] beruht dies darauf, daß das an den eben entstandenen aktivierten Stellen adsorbierte Fremdgas die Lebensdauer solcher Zustände erhöht. In dem in Fig. 4 gezeichneten Schema bildet sich ein der-

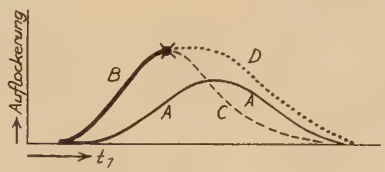


Fig. 4

artiges Verhalten dadurch ab, daß die entsprechend dem Kurvenast *B* erreichte Auflockerung nur wieder stark gehemmt absinkt, so wie es durch den punktierten Kurvenast *D* dargestellt ist. Wo dieser Effekt dominiert, kann die Bildung des stabilen Reaktionsproduktes langsamer als bei Abwesenheit des Fremdgases erfolgen. Wenn man die Lösbarkeit als ein Maß für die Auflockerung ansieht und von diesem Standpunkt aus die

[5]) G. F. Hüttig, H. Radler und H. Kittel, 50. Mitt., Z. Elektrochem. **38**, 442 (1932).

Kurven *m* und *e* der Fig. 3 vergleicht, so stellt man das Vorliegen der eben beschriebenen Sachlage bei dem Übergang von Anatas in Rutil in Gegenwart von Chlorwasserstoffgas fest. Da es sich ähnlich wie bei den Meeresgezeiten um eine außerhalb des Aggregates liegende Kraftwirkung handelt, welche instabile Zustände erzeugt und erhält, so wollen wir die durch die Anwesenheit eines Fremdgases bewirkte Steigerung der Auflockerung als „Flut"-Effekt und die dadurch bewirkte vorzeitige Stabilisierung in einem höheren Temperaturgebiet als „Ebbe"-Effekt bezeichnen. Bei dem Übergang γ-Al_2O_3 $\rightarrow$ α-Al_2O_3 gelangte vorwiegend der Ebbe-Effekt, bei dem Übergang Anatas $\rightarrow$ Rutil fast ausschließlich der Flut-Effekt zur Beobachtung.

In dem Abschn. 5 haben wir den in der Kurve *f* (Fig. 2 bzw. 3) auftretenden beiden Maxima (bezeichnet mit I und II) bestimmte Deutungen gegeben. Auch die entsprechende Kurve *n* (Fig. 3), welche sich auf die im Chlorwasserstoffstrom dargestellten Präparate bezieht, zeigt zwei Maxima (bezeichnet mit I' und II'). Es steht im Einklang mit den vorangehenden Ausführungen, daß das Maximum I' höher ist als das Maximum I und daß das Maximum II' bereits bei tieferen Temperaturen erreicht wird als das Maximum II.

8. Zusammenfassung.

1. Verschiedene Anteile eines $TiO_2 \cdot xH_2O$-Geles werden in dem Temperaturintervall von 750° bis 1000° unter streng vergleichbaren Bedingungen auf verschieden hohe Temperaturen erhitzt; nach dem Abkühlen wird jedes Präparat durch einige Eigenschaften gekennzeichnet.

2. Werden die Präparate mit Schwefelsäure geschüttelt, so geht ein Anteil in Lösung, der sich mit der Zeit praktisch nicht mehr ändert; die in Lösung gegangene Menge ist angenähert proportional der dem Lösungsversuch zugeführten Einwaage.

3. Die Präparate und die Untersuchungsmethoden werden beschrieben.

4. Es werden die Ergebnisse in bezug auf den Glühverlust, die Röntgenbilder, die Lösbarkeiten, die Hygroskopizitäten, das Schüttvolumen und die pyknometrisch bestimmten Dichten mitgeteilt.

5. Die Ergebnisse lassen sich einteilen in solche, deren Ursache in einer Umgruppierung der Oberflächenmoleküle liegt (Maximum bei einer Vorerhitzung auf etwa 820°) und solche, welche durch die allgemeine Umlagerung des Anatasgitters in dasjenige des Rutils verursacht werden; dieser Vorgang konnte in dem Vorerhitzungsintervall von 850° bis 920° beobachtet werden.

6. Die gleichen Untersuchungen, wie sie an der an der Luft vorerhitzten Präparatenreihe vorgenommen wurden, wurden auch an einer im HCl-Gasstrom hergestellten Präparatenreihe durchgeführt.

7. Die Anwesenheit von HCl-Gas beschleunigt die Bildung und erhöht die Lebensdauer der aufgelockerten („aktivierten") Zustände („Flut"- und „Ebbe"-Effekt).

* * *

Wir sind dem Verein für chemische und metallurgische Produktion Prag für eine ideelle und materielle Förderung der vorliegenden Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Aus der Physikalisch-chemischen Reichsanstalt Berlin.

Aufgabe und Bedeutung der Fließkunde.

Von S. Erk (Berlin). (Eingegangen am 25. August 1939)

In dem Maße, wie die Ansprüche an die Genauigkeit der physikalischen Meßtechnik steigen, häufen sich Beobachtungen, die man mit der üblichen Scheidung der Materie in einen festen und flüssigen Zustand nicht mehr in Einklang bringen kann. Die Kolloide bilden alle Übergänge vom flüssigen zum festen Zustand, häufig ohne daß man eine scharfe Grenze angeben kann[1]) und bei den üblicherweise als „fest" bezeichneten Stoffen erlangt die Untersuchung der Fließvorgänge („Kriechen") bei hohen, lang dauernden Belastungen eine immer größere Bedeutung. Wenn man bis zur Untersuchung des Platzwechsels der einzelnen Moleküle fortschreitet, dann kann man bei genügend langer Beobachtungsdauer sicherlich finden, daß „alles fließt". Diese Betrachtung hat nicht nur theoretisches Interesse, sondern kann uns unmittelbar manche Erscheinungen verständlich machen, wie z. B. „feste" Oberflächenschichten (Beilby-Schicht), die amorphen Charakter besitzen, und „flüssige" Grenzschichten (adsorbierter Schmierfilm), die ein Kristallgitter zeigen[2]).

[1]) Vgl. z. B. die zahlreichen Veröffentlichungen von Wo. Ostwald und seinen Mitarbeitern über Strukturviskosität usw.

[2]) S. Erk, Die Physik **7**, 47 (1939).

Der Vorstoß in das neue fest-flüssige Übergangsgebiet kann also von der Seite der Flüssigkeiten oder von den festen Körpern aus erfolgen. In beiden Fällen müssen außer den Größen Temperatur und Druck, die im Sinne der Phasenlehre den Zustand eines Stoffes eindeutig kennzeichnen, noch weitere Veränderliche berücksichtigt werden. Es ergeben sich nämlich erhebliche Schwierigkeiten dadurch, daß der gleiche Stoff ohne Veränderung des „Zustandes" (bei unveränderter Temperatur) einmal als fester Körper, das anderemal als Flüssigkeit angesprochen werden muß. Ein Beispiel, das sicherlich jedem bekannt ist: Asphalt oder Pech zersplittert unter der Spitzhacke wie ein spröder Körper, fließt aber bei der gleichen Temperatur im Laufe mehrerer Stunden unter der Wirkung seines eigenen Gewichtes wie ein zäher Teig. Wir dürfen also nicht sagen: „Asphalt ist ein fester Körper", sondern „Asphalt verhält sich gegenüber einer Stoßbeanspruchung wie ein spröder Stoff, gegenüber einer langen Zeit wirkenden, unter den Bruchgrenzen liegenden Beanspruchung dagegen wie eine zähe Flüssigkeit".

Mit dieser Erkenntnis haben wir die Grundlage der „Fließkunde" getroffen, womit wir — als Abgrenzung gegen die Strömungslehre (Hydrodynamik) — das hier erörterte Teilgebiet der Physik bezeichnen wollen. Die Fließkunde beschäftigt sich mit dem „Fließverhalten" der Stoffe.

Im Falle des Asphaltes mag es trivial erscheinen, dem Unterschied zwischen dem Zustand und dem Verhalten eine solche grundsätzliche Bedeutung beizumessen, weil die überragende Bedeutung des Verhaltens hier in die Augen springt. Aber betrachten wir etwa einen kolloiden Stoff, der durch die schematische Fig. 1 gekennzeichnet sein möge[3]), so erkennen wir die Unmöglichkeit, diesen Stoff in die bekannten Gruppen der festen Körper, nicht-Newton'schen oder Newton'schen Flüssigkeiten einzureihen. Es bleibt nichts anderes übrig, als zu sagen: „der Stoff verhält sich im Bereich des Schergefälles von 0 bis A wie ein fester Körper, im Bereich A bis B wie eine nicht-Newton'sche und von B bis C wie eine Newton'sche Flüssigkeit." Bei dieser Ausdrucksweise werden wir auch gar nicht in die Versuchung kommen, für die drei Gebiete ein einheitliches Gesetz aufstellen zu wollen, das das Schergefälle nicht enthält. Sobald wir aber das Schergefälle (oder eine gleichartige Größe) als neue Veränderliche einführen,

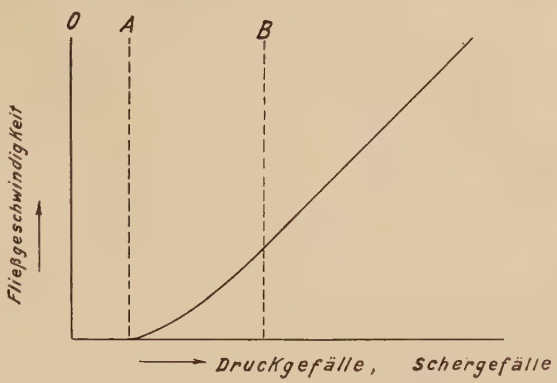


Fig. 1a. Allgemeine Darstellung des Fließverhaltens.

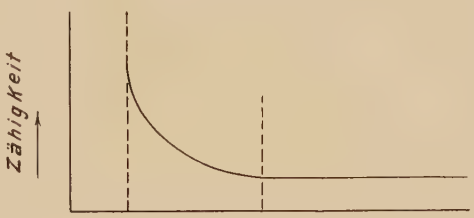


Fig. 1b. Allgemeine Darstellung der Zähigkeit.

können wir auch eine „Zähigkeit" des Stoffes definieren, da wir für einen bestimmten Wert des Schergefälles immer eine dem Newton'schen Ansatz entsprechende Beziehung zwischen Schubspannung und Geschwindigkeitsgradienten aufstellen können. Wir dürfen aber diesen Ansatz nicht ohne weiteres über Gebiete integrieren, innerhalb deren sich das Schergefälle ändert.

Nun mag man wohl einwenden, daß die geschilderte Betrachtungsweise nur bei Kolloiden notwendig ist. Dieser Einwand ist wohl richtig, aber er vermindert nicht die Bedeutung der Fließkunde, da die Mehrzahl aller Stofe in der Natur und Technik in kolloidem Zustand vorkommt. Es ist für das Erkennen mancher Zusammenhänge notwendig, sich darüber klar zu werden, daß die in Fig. 1 dargestellte Form des Fließverhaltens die allgemeine Form ist, und daß der Newton'sche Ansatz oder das daraus abgeleitete Hagen-Poiseuille'sche Gesetz durchaus beschränkte vereinfachte Sonderfälle sind. Solange man versucht, das allgemeine Fließverhalten als „Anomalie" aufzufassen, wird man nicht zu einem umfassenden physikalischen Gesetz kommen.

Mit der Berücksichtigung des Schergefälles ist allerdings unser Rüstzeug noch nicht genügend erweitert. Es gibt eine große Zahl von Vorgängen, deren Ablauf nicht nur durch die augenblicklich wirkenden Kräfte bestimmt wird, sondern auch durch die Vorgeschichte. Wir denken dabei

[3]) Vgl. z. B. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **36**, 99 (1925).

nicht an die thermische Vorbehandlung von Werkstoffen, die deren Gefügeaufbau beeinflußt, sondern an Vorgänge, bei denen der Gleichgewichtszustand sich erst nach Ablauf einer meßbaren Zeit einstellt. Hierher gehört etwa der Einfluß des Richtungssinnes einer vorhergehenden Temperaturänderung auf die Zähigkeit hochviskoser Schmelzen[4]), die Eigentümlichkeiten des Transformationsbereiches von Gläsern[5]), das geheimnisvolle „Erinnerungsvermögen" von Kautschuck und anderen organischen Stoffen[6]), die Verringerung (Thixotropie) oder Vergrößerung (Dilatancy) des Fließwiderstandes von Suspensionen, die reversibel oder irreversibel verlaufen können, und endlich die zeitliche Alterung vieler Kolloide, die man wohl auch in vielen Fällen als verzögerte Einstellung eines isothermen Gleichgewichtszustandes auffassen kann. Besonders schwierig ist die Erfassung des Fließverhaltens, wenn während der Messung chemische oder physikalische Änderungen des Stoffes auftreten, wie bei den Kunstharzen während des Härtens oder bei den Anstrichstoffen beim Trocknen[7]).

Grundlage jeder physikalischen Forschung ist eine zuverlässige und hinreichend genaue Messung. Deshalb ist die Entwicklung einer brauchbaren Meßtechnik eine der ersten und wichtigsten Aufgaben der Fließkunde. Allerdings muß vorher noch eine begriffliche Klärung der Größen erfolgen, die man messen will. Denn wenn man etwa „die Plastizitätszahl" oder „die Konsistenz" eines Bitumens oder eines Fettes messen will, dann gelangt man niemals weiter, als zu einem konventionell-empirischen, auf ein ganz enges Gebiet beschränkten Meßverfahren. Wie unklar der Sprachgebrauch noch ist, zeigt die bekannte Frage: Ist Gummi elastischer als Stahl? oder die Verwendung des gleichen Wortes „zäh" für begrifflich verschiedene Eigenschaften (zäher Stahl und zähe Flüssigkeit). Die Sprache ist ein Werkzeug des Menschen. Ein Wort hat keinen Sinn an sich, sondern den Sinn, den der Mensch ihm durch Übereinkunft gibt. Eine Sprachklärung ist daher keine Angelegenheit wissenschaftlicher Beweise, sondern eine Sache des Übereinkommens.

Das Fließverhalten wird auf den verschiedensten Gebieten der Technik unter dem Gesichtspunkt gemessen, daß man eine Aussage über die Brauchbarkeit eines bestimmten Stoffes für einen ganz bestimmten Verwendungszweck haben will. Fast alle diese Verfahren besitzen die Nachteile der „Einpunktmeßverfahren"[8]). Sie sind außerdem bei einer Änderung der „genormten" Verwendung des Werkstoffes nicht mehr brauchbar, gestatten keine Vergleiche mit Nachbargebieten, und häufig ist schon die internationale Verständigung auf dem gleichen Arbeitsgebiet nur unter den größten Schwierigkeiten möglich [vgl. die Zähigkeitsmesser von Engler, Redwood, Saybolt[9])]. Alle Vergleichsmessungen, um ein derartiges konventionelles Meßverfahren zu einem anderen in Beziehung setzen zu können, sind nur zeitraubendes Flickwerk. Abhilfe des bestehenden Chaos und ein wirklicher Fortschritt kann nur erzielt werden, wenn man sich bemüht, die physikalischen Gesetzmäßigkeiten des Fließvorganges zu erfassen, und darauf ein Meßverfahren zu begründen. Daß dies mit praktischem Nutzen auch bei komplizierten Aufgaben durchgeführt werden kann, beweist die erfolgreiche Untersuchung von Bitumen, Farbstoffpasten[10]) u. dgl. mit Hilfe von Rotationsviskosimetern, wobei Fließgrenze und Abhängigkeit des Fließwiderstandes vom Schergefälle sich als praktisch brauchbare technische Kennzeichen bewährt haben.

Die Untersuchungsverfahren der Fließkunde umfassen einen wesentlich größeren Bereich, als etwa nur Messungen der Zähigkeit oder des Fließwiderstandes. Die Erforschung vieler kolloider Fließvorgänge erfordert das gesamte Rüstzeug der modernen Grenzflächenphysik. Ähnliche Anforderungen stellt die Untersuchung der Grenzschmierung. Geophysikalische Probleme führen zur Thermodynamik[11]), die Konstitutionsaufklärung der Flüssigkeiten in das Gebiet der reinen und physikalischen Chemie. Auch biologische Aufgaben werden immer zu bearbeiten sein (z. B. plastische Verformung von Knochen, die nicht rein mechanisch erklärt werden kann), wie ja auch die Fließkunde durch Poiseuille von medizinischer Seite einen mächtigen Anstoß erhalten hat.

Je weiter man in das Gebiet der Fließkunde eindringt, desto reichhaltiger wird die Fülle der Erscheinungen. Die größte Schwierigkeit, aber vielleicht auch der größte Reiz des Arbeits-

[4]) R. Lillie, J. Amer. Ceram. Soc. **16**, 619 (1933).
[5]) S. Erk, Forschg. Ingenieurwes. **6**, 33 (1935).
[6]) W. Kuhn, Z. physik. Chem. Abt. B **42**, 1 (1939).
[7]) Vgl. R. Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie (Dresden und Leipzig 1938).
[8]) A. Schob, Plast. Massen **7**, 144 (1938).
[9]) S. Erk und H. Eck, Physik. Z. **38**, 469 (1937).
[10]) W. Neumann, Z. Ver. Dtsch. Ing., Beiheft Verfahrenstechnik **1939**, S. 163, Nr. 5.
[11]) G. Kirsch, Geomechanik (Leipzig 1938).

gebietes liegt in seiner außerordentlichen Breite. Von den verdünnten Lösungen hochmolekularer Verbindungen, von den Suspensionen und Emulsionen reicht das Gebiet gleichartiger Vorgänge bis zum Kriechen von Stahl und Beton und zu den geologischen Fließvorgängen, die das Antlitz unserer Erde gestaltet haben und noch andauernd umbilden. In der Mitte erstreckt sich das Gebiet der salben- und teigartigen Stoffe wie Fette, Seifen, Farben, Milchprodukte, Brotteig, Kosmetika und viele andere Stoffe der Verbrauchsgütertechnik[12]). In diesem ausgedehnten Bereich gilt es, Brücken zu schlagen zwischen Berufsgruppen, die sich vollkommen fremd gegenüber stehen, häufig sogar verschiedene Sprachen sprechen, obwohl die Erkenntnisse und Erfahrungen des einen Gebietes für das benachbarte von größtem Nutzen sein könnten[13]).

[12]) S. Kießkalt, Ingenieur und Verbrauchsgütertechnik (Berlin 1934).

Zusammenfassung:

Das Arbeitsgebiet der Fließkunde, das sich mit dem Fließverhalten der Stoffe beschäftigt, wird kurz umrissen. An einigen Beispielen wird der grundlegende Unterschied der Fragestellung nach dem Zustand (Phasenlehre) oder dem Verhalten (Fließkunde) der Stoffe geschildert. Die Bedeutung der Fließkunde liegt zum großen Teil in einer Rationalisierung der Forschung.

[13]) In dem Fachausschuß für Verfahrenstechnik beim Verein deutscher Ingenieure, der sich die Förderung solcher Querverbindungen besonders zum Ziel gesetzt hat, arbeitet auch der Jubilar, dem dieses Heft gewidmet ist, in dankenswerter Weise mit.

Über das Silber beim photographischen Prozeß.

Von Karl Schaum (Gießen). (Eingegangen am 4. Oktober 1939)

R. Ed. Liesegang hat in einer seiner frühen Veröffentlichungen die Wendung von der „Geburt des Silbers" gebraucht, in einer Zeit, in der man zwar viel vom „status nascendi" sprach, aber sonstige Analogien zwischen unorganischen und organischen Vorgängen noch kaum erörterte. Nachdem inzwischen der Begriff der „Keimwirkung"[1]) in der unorganischen Welt Allgemeingut geworden ist, kann man — selbstverständlich in dem Bewußtsein, daß es sich bei derartigen Analogien nur um formale Gleichnisse handelt — an Liesegang's Bild anknüpfend das durch ein Lichtquant vom Br^--Ion abgetrennte Elektron mit einem „männlichen Gameten" (einer „Samenzelle"), das Ag^+-Ion mit einem „weiblichen Gameten" (einer „Eizelle") vergleichen. Der photochemische Elementarprozeß am AgBr würde also der Verschmelzung zweier einkerniger Zellen, einer „Gameten-Kopulation", einer „Befruchtung", unter Bildung einer „Zygote" entsprechen. Es erhebt sich nun unter anderem die photographisch wichtige Frage nach Natur und Entstehung eines unter der Einwirkung von Entwicklern wachstumsfähigen „Embryos", des „Silberkeims". Es ist wahrscheinlich, daß ein AgBr-Korn — es sei frei von Ursilber, Reifungskeimen wie Ag_2S und ähnlichem — durch einen einzigen Elementarprozeß, der nur ein stabiles Ag-Atom liefert, noch keine Entwicklungsfähigkeit erlangt, daß dazu vielmehr eine wenn auch kleine Mehrzahl von Ag-Atomen, und zwar in geeigneter Anordnung, als latentes Bild vorhanden sein muß. Eine wirksame Befruchtung des Kornes würde also in gewisser Weise der „Gametangien-Kopulation" ähneln, d. h. der z. B. bei Pilzen eintretenden Befruchtung durch Verschmelzen mehrkerniger Zellen. Doch liegen — wenigstens bei schwachen Belichtungen — die Verhältnisse nicht so, daß eine Gruppe von Photonen benachbarte Br-Ionen entlädt und benachbarte Ag-Atome entstehen läßt; vielmehr wird sich im allgemeinen der Elementarprozeß an mehr oder weniger voneinander entfernten Ag^+Br^--Paaren abspielen und dann eine „Flockung" unter Entstehung eines mehratomigen Ag-Embryos erfolgen, indem nicht etwa die primär entstandenen Ag-Atome über größere Wegstrecken wandern, sondern die an ihnen nur locker gebundenen, von den Br^--Ionen übernommenen Elektronen infolge gewisser Einwirkungen (s. u.) wieder abgetrennt werden, im Kristallgitter diffundieren und an bevorzugten Stellen (s. u.) von Ag^+-Ionen aufgenommen und dauernd festgehalten werden[2]). Ein Ag-Atom mit einem nur locker gebundenen Valenzelektron entspricht einem Atom in einem Anregungszustand

[1]) Lit. s. bei W. Meidinger, Theoret. Grundlagen der phot. Prozesse (1932); Erg. angew. phys. Chemie 5 (1938). — J. Eggert und W. Rahts, Photographie; im Hdb. d. Physik Bd. 29 (Berlin). — Veröffentlichungen des wiss. Zentrallab. der Agfa. — Über das allg. Problem s. M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung (Dresden und Leipzig 1939).

[2]) Siehe Fußnote 1.

und möge durch das Symbol Ag* gekennzeichnet werden. Von den an gewissen Stellen stabilisierten Ag*-Embryonen sind bei gewöhnlicher Entwicklung nur die an der Kornoberfläche liegenden als Silberkeime wirksam; sie entsprechen bei einer hochempfindlichen Emulsion nach mittlerer Belichtung etwa 4 pro Mille der insgesamt im Korn vorhandenen Embryonenzahl.

Von großem Interesse ist die schon berührte Frage nach der Konfiguration eines Silberkeims, der bei Einwirkung eines Entwicklers ein optisch wirksames Silberkorn für das Negativ bzw. Positiv zu liefern vermag. Das bei dieser „Geburt des Silbers" entstehende Gebilde ist letzten Endes unzweifelhaft Silbermetall mit seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften, bestehend aus unangeregten Ag-Atomen in der bekannten kristallographischen Anordnung des Raumgittertyps E[12]k. Wie war aber der ursprüngliche Silberkeim aufgebaut? Nach Beobachtungen von Reinders, Arens, Meidinger u. a.[2]) können ganz wenige Ag*-Atome, die noch nicht zur Besetzung der Elementarzelle ausreichen würden, einen wirksamen Keim liefern. Wir wollen annehmen, in einem Volumelement eines AgBr-Kristalles würden durch Photonenaufnahme die Elektronen aller Br-Ionen abgetrennt; dann würden sie, wie wir auf Grund der klassischen Versuche von Hilsch, Pohl und Mitarbeitern[3]) schließen müssen, nur an Stellen gewisser Kristallstörungen überhaupt von Ag^+-Ionen festgehalten werden, an Stellen idealen Kristallbaus jedoch wieder zu den Br-Atomen zurückspringen. Es würde also zunächst ein System von Ag*-Atomen resultieren, dessen Anordnung einem partiellen und außerdem deformierten Ag^+-Gitter des AgBr entspräche. Das aus Ag*-Atomen bestehende Silber eines solchen Teilgerüstes bleibt aber nicht in dem primären hochdispersen Zustand, vielmehr tritt, und zwar unter der Einwirkung absorbierten Lichtes, die schon erwähnte Aggregation zu einem „Belichtungskeim" ein, die man als „Lichtflockung" bezeichnet. Aus dem Ag*-Silber bildet sich schließlich bei längerer Belichtung u. a. auf noch näher zu besprechendem Wege (s. u.) durch einen nochmaligen Koagulationsvorgang metallisches Silber. Wir wollen das atomdisperse Ag*-Silber als „Atomarsilber", das erste Lichtflokkungsprodukt als „Keimsilber" und das eigentliche metallische Ag als „Kristallsilber" bezeichnen. Die bei mikroskopischer Beobachtung[4]) zunächst im Hellfeld erkennbare Färbung kann vielleicht z. T. noch dem Atomarsilber zugeschrieben werden, die im Dunkelfeld zuerst auftretenden Trübungen und sehr lichtschwachen Beugungsscheibchen sind wohl auf „Keimsilber", die helleren auf „Kristallsilber" zurückzuführen. Das Atomarsilber entspricht den primären F-Zentren („Farb-Zentren") bei Alkalihaliden, das Keimsilber ihrem Flockungsprodukt, den sekundären F-Zentren[5]). Während bei den Alkalihaliden die Bande der photochemisch wirksamen Eigenabsorption (E-Bande im UV) und die der Absorption des verfärbten, angeregte Alkaliatome enthaltenden Produktes (F-Bande im Sichtbaren) sich nicht überdecken, so daß die Einzelvorgänge: Bildung primärer F-Zentren durch E-Strahlung, Flockung zu sekundären F-Zentren durch F-Strahlung (diese Lichtflockung steht in Konkurrenz mit der Ausbleichung der primären F-Zentren durch Rückwanderung von Elektronen zu Br-Atomen) getrennt verfolgt werden können, ist dies bei den Silberhaliden nicht ohne weiteres möglich, da infolge Übereinandergreifens von E- und F-Bande die Flockung gleich mit der photochemischen Wirkung einsetzt und auch die weitere Koagulation sehr schnell hinterher folgt. Wir konnten aber ultramikroskopisch an einem AgBr-Einkristall beide Effekte getrennt voneinander beobachten, indem wir die Bildung von Atomarsilber durch Röntgenstrahlen und danach seine Flockung zu Keim- und Kristallsilber durch gewöhnliches Licht bewirkten, was makroskopisch der Entwicklung latenter Röntgenstrahlen-Bilder an photographischen Schichten durch nachfolgende Behandlung mit Tageslicht entspricht [Lüppo-Cramer[6])]. Ich vermute, daß sich auf analogem Wege auch andere, z. B. die Leitfähigkeits-Effekte an Silberhaliden in Analogie zu den Versuchen an Alkalihaliden werden studieren lassen.

Wenn man einen aus Keimsilber bestehenden Embryo als präkristallines Gebilde, etwa als völlig deformiertes Gitterbruchstück von Kristallsilber ansieht, so ist seine Einwirkung auf eine übersättigte Ag-Lösung, also der Mechanismus des Entwicklungsvorganges im Sinne der Ostwald-Abegg'schen „Übersättigungstheorie" leicht deutbar; ferner wird eine durch ihn bewirkte katalytische Beschleunigung des Reduktionsvorganges im Sinne der Volmer'schen „Kontakt-

[3]) Siehe dazu die Arbeiten von Hilsch, Pohl und Mitarbeitern. — Eine Übersicht über die verschiedenen in Frage kommenden Vorgänge habe ich in der Z. wiss. Phot. **35**, 241 (1936) zu geben versucht.

[4]) Siehe die Versuche von Lorenz, Eitel und Hiege; ferner K. Schaum und F. Kolb, Z. wiss. Phot. **31**, 2 (1932); G. Schaum und K. Schaum, ebenda **33**, 13 (1934); K. Schaum und O. Scheld, ebenda **36**, 121 (1937).

[5]) Siehe Fußnote 2.

[6]) Siehe Eders Handbuch II_1 S. 319 (Halle 1927).

theorie" durch die noch im Ausbau begriffene Theorie der heterogenen Katalysatoren, insonderheit von Systemen mit stark gestörten Raumgittern, erklärt werden. Man darf jedenfalls annehmen, daß das Keimsilber höhere katalytische Wirksamkeit besitzt als eine gleichgroße Menge von Kristallsilber (vgl. die Eigenschaften von äußerst dünnen, amorphen Metallhäuten).

Die Annahme, daß der bei schwacher Exposition entstehende Belichtungskeim noch keine metallischen Eigenschaften besitzt, steht u. a. in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der röntgenspektroskopischen Untersuchungen, die erst bei stark belichtetem AgBr die Interferenzen des Ag-Gitters erkennen ließen [P. P. Koch[7])]. Mit zunehmender Exposition wächst der Belichtungskeim, wobei unverändertes AgBr umfaßt bzw. eingeschlossen werden kann, und bei einem bestimmten Wert beginnt eine teilweise, mit weiterer Steigerung der Belichtung immer mehr zunehmende Umwandlung von Keimsilber in Kristallsilber. Nimmt man an, daß bei dieser Koagulation zunächst „Inseln" von Kristallsilber gebildet werden, die schließlich zu einem „Kontinent" verwachsen, so kann diese (etwas modifizierte) „Koagulationstheorie des latenten Bildes" [Eggert, Arens[8])] die Gestalt der photographischen Schwärzungskurve, das Solarisationsphänomen und seine Abhängigkeit von dem Entwicklungsprozeß, die Zunahme des photolytisch gebildeten Silbers mit wachsender Belichtung auch im Solarisationsgebiet, das Auftreten von Solarisation auch bei „physikalischer" Entwicklung u. a. zwanglos deuten[9]).

Der Vorgang Keimsilber → Kristallsilber muß umfassen erstens den Übergang der Ag*-Atome in gewöhnliche Ag-Atome und zweitens eine wirkliche Wanderung von Atomen (s. o.), indem diese vom Ag^+-Ionen-Abstand (~5,8 Å bei AgBr) zum Ag-Atomabstand des Silbergitters (~4,1 Å) zusammenrücken.

Man kann fragen, ob bei der Entwicklung das Ag zunächst in der Anordnung des Ag^+-Gitters abgeschieden wird, wofür manche Erscheinungen sprechen; mit der Zeit werden aber wohl das Belichtungs- und das Entwicklungs-Silber in Kristallsilber übergehen. Auch nach primärer Fixierung dürften Keime aus Kristallsilber hinterbleiben; vielleicht wird das höher disperse Keimsilber unter Mitwirkung von Sauerstoff o. a. gelöst. An Mikrotom-Querschnitten konnten wir erst in der Nähe des Solarisationsgebietes Ultramikronen beobachten, die aber schon beträchtliche Größe hatten[10]).

Es würde wesentlich zur Klärung der vorliegenden Probleme beitragen, wenn es gelänge, die an Vielteilchen-Systemen (Solen und Schichten) durchgeführten integrierenden Versuche über Keimwachstumsgeschwindigkeit (Scheffers, Arens, Meidinger u. a.) auf Einzelteilchen (freie mikroskopische Partikel und Ultramikronen, Belichtungskeime an AgBr-Kristallen) zu übertragen. Messungen an freien oder gebundenen Kristallsilber-Keimen dürften unter Ausgestaltung der Beobachtungen von den Kodak-Forschern, von Eggert, Mankenberg, Reinders u. a. unter Verwertung von Serienaufnahmen, wie sie Frieser hergestellt hat, trotz geometrischer Schwierigkeiten immerhin nicht aussichtslos erscheinen; doch erstreckt sich das Hauptinteresse auf Messungen an Partikelchen von normaler Belichtungskeimgröße, wie sie etwa bei den hochdispersen Wiegel'schen Ag-Solen oder den keimtragenden Siedentopf'schen Silberhalidkörnern vorliegen. Messungen an derartigen freien oder gebundenen Ultramikronen dürften aber außerordentlich hohe Anforderungen an die experimentelle Methodik stellen. Man könnte daran denken, die von meinem Mitarbeiter H. Lang[11]) ausgedachte Methode zur Beobachtung der Vergrößerung eines in Gelatine eingebetteten Ag-Ultramikrons für Meßzwecke auszugestalten; doch liegt schon bei freien Ultramikronen — und natürlich in noch weit höherem Grade bei gebundenen — eine erhebliche Unsicherheit über ihre Gestalt vor, so daß es sehr zweifelhaft ist, ob man die Formeln von Mie oder von Gans zur wenigstens annähernden Größenbestimmung heranziehen darf. Ein Beispiel für große Diskrepanz zwischen Theorie und Beobach-

[7]) Vor Jahren versuchten wir, den Belichtungskeim als Mittelleiter bei der Elektrolyse von Ag- oder anderen Edelmetall-Salzen wachsen zu lassen, in der freilich sehr kühnen Hoffnung, daß starke anodische Polarisation auftreten würde. Ein solches Wachsen erfolgte aber nur nach schwacher Anentwicklung, nicht am latenten Bild selbst (s. Eders Jahrb. **1903**, 193). Zu diesem Versuch, dessen Anfechtbarkeit mir bekannt ist, sehe man die Untersuchungen von E. Kellner und K. Bennewitz über elektrolytische Entwicklung (Z. wiss. Phot. **33**, 212, 225 (1935).

[8]) Siehe Fußnote 1.

[9]) Man könnte vermuten, daß das Zurückbleiben der primären Silberbildung bei höheren Expositionen auf Verarmung und schließliche Erschöpfung des AgBr-Kristalls an Fehlbaustellen zurückzuführen ist; wahrscheinlich wird jedoch ein derartiger Mangel nicht eintreten, da durch die fortschreitende Photolyse das ganze Kristallgefüge weitgehend gestört wird [siehe K. Schaum und F. Kolb, loc. cit. Anm. [4])].

[10]) K. Schaum und O. Klein, Z. wiss. Phot. **28**, 43 (1930). — H. Borst, Dissert. (Gießen 1936).

[11]) K. Schaum und H. Lang, Kolloid-Z. **28**, 243 (1921).

tung sei hier mitgeteilt. Ich wollte die eventuelle Änderung der Diffusionsfarbe beim Übertritt eines Ultramikrons aus einem Dispergens von niederem in ein solches von hohem Brechungsindex beobachten. Berechnungen, die Fräulein K. Ritzheim auf meine Anregung hin durchführte, ließen erkennen, daß nach der Mie'schen Theorie für Ag-Partikelchen von etwa 100 bis 200 mμ Durchmesser beim Übertritt von Wasser in Monobromnaphthalin eine merkliche Verschiebung der Diffusionsfarbe nach längeren Wellen hin erfolgen müsse. Der Übertritt von Ag-Ultramikronen aus Wasser in angrenzendes Monobromnaphthalin erfolgt auch ohne Zwischenschaltung einer die Grenzfläche beseitigenden Schicht aus Alkohol od. dgl. Wir fanden bei derartigen Versuchen, daß in Wasser grüne bzw. gelbe Teilchen (d ∼ 120 mμ bzw. 140 mμ) in Monobromnaphthalin, anstatt gelb bzw. rot zu erscheinen, eine weißliche Ausstrahlung lieferten. Ob lediglich die Abweichung von der Kugelgestalt oder eine an den Teilchen fest haftende Wasserhülle für das unerwartete Ergebnis verantwortlich ist, läßt sich vorläufig nicht entscheiden. — Abgesehen von der Gestalt kommt bei Ultramikronen auch noch eine eventuelle Mizellarstruktur in Frage (s. die Farbänderung beim Quellen von Gelen mit kolloidem Au oder Ag); man würde wahrscheinlich durch Studien an den Feick'schen Hg-Solen, deren Teilchen homogen und kugelförmig sind, manche der bestehenden Unklarheiten beseitigen können.

Diese Ausführungen, die vorwiegend referierender und im übrigen z. T. recht hypothetischer Natur sind, wollen nichts anderes sein als ein Gruß an R. E. Liesegang, dem diese Festzeitschrift gewidmet ist; ihm verdankt die photographische Forschung gar manche Aufhellung des einst so dunkelen Weges von der „Befruchtung" bis zu der „Geburt des Silbers".

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Festigkeitsuntersuchungen an Aerosolsedimenten.

Gerichtete Koagulation in Aerosolen, III.

Von D. Beischer (Berlin). (Eingegangen am 13. September 1939)

Bei der Bildung von kolloiden Zerteilungen in gasförmigem Medium werden eine Reihe von Zwischenzuständen durchlaufen (1). Wenn bestimmte, für jedes System spezifische Sättigungsgrenzen überschritten werden, erfolgt zunächst spontan Keimbildung. Die Abmessungen dieser Keime (Primärkristallite) liegen in der Größenordnung von 10^{-7} bis 10^{-6} cm. Die Keime lagern sich im Verlauf der Aggregation zu immer größeren Aggregaten zusammen, die schließlich durch Sedimentation aus dem System ausfallen. In früheren Untersuchungen (2 und 3) wurde gezeigt, daß die Form und Gestalt dieser Aggregate von den Kräften abhängen, die während des Aggregationsvorganges zwischen den Primärteilchen wirken. Wenn die Aggregation nur unter der Wirkung der Brown'schen Bewegung erfolgt, bilden sich Teilchen, in deren Dimensionen keine Richtung wesentlich bevorzugt ist. Ein Bild solcher kugelförmiger Aggregate zeigt z. B. Fig. 2a. Wirken dagegen während der Aggregation zwischen den Primärteilchen bestimmte Kräfte mechanischer (4), elektrischer oder magnetischer Natur, so lagern sie sich gerichtet aneinander und bilden ketten- oder fadenförmige Aggregate. Solche Aggregate entstehen z. B., wenn sich die Primärteilchen als kleine elektrische Dipole gegenseitig anziehen. Diese Dipole können entweder durch ein äußeres elektrisches Feld induziert werden (5) oder wie im Falle von pyroelektrischen Substanzen bei Temperaturänderungen entstehen (2). Bei Aerosolen aus ferromagnetischen Substanzen (3 und 6) treten die Keime als kleine magnetische Pole auf und lagern sich bei der Aggregation durch gegenseitige Anziehung sehr rasch zu fadenförmigen Teilchen zusammen.

Bei diesen Untersuchungen der Kräfte, die während der Aggregation zwischen den Primärteilchen wirken, fiel auf, daß die mechanische Festigkeit der Aggregate bei den einzelnen untersuchten Systemen sehr verschieden war. Da die Festigkeit der Aggregate durch die Kräfte bedingt ist, die zwischen den Primärteilchen wirken, kann ihre experimentelle Bestimmung im Zusammenhang mit theoretischen Überlegungen Aufschluß über die Art dieser Kräfte geben. Die Einzelkristallite können, je nach dem System, entweder durch London-van der Waals'sche Kräfte oder durch polare elektrische oder magnetische Kräfte zusammengehalten werden, oder es müssen in solchen Systemen, bei denen die Einzel-

kristallite durch hohen Dampfdruck oder durch Oberflächendiffusion zusammenwachsen, Kräfte in der Größenordnung der Gitterkräfte zur Trennung aufgewendet werden. In folgendem wird versucht, die Zerreißfestigkeit der in früheren Arbeiten untersuchten fadenförmigen Sedimente auf eine oder mehrere Arten der angegebenen Kraftwirkung zurückzuführen.

Festigkeit von Sedimenten bei überwiegender Wirkung von London-van der Waals'schen Kräften zwischen den Einzelteilchen.

Eine ausschließliche Wirkung von London-van der Waals'schen Anziehungskräften wird man am besten bei solchen Aerosolsystemen beobachten können, bei denen die Einzelteilchen einen sehr geringen Dampfdruck haben und keine freien elektrischen Ladungen tragen. Diese Forderungen sind im wesentlichen bei dem schon häufig untersuchten (7 und 8) Eisenoxydaerosol erfüllt, das aus Eisenpentakarbonyl bei Gegenwart von Luft durch Bestrahlen mit ultraviolettem Licht erhalten wird. Die Aufnahmen von Röntgenbeugungsbildern vom Sediment aus diesem Aerosol zeigen, daß es röntgenamorph ist. Da Elektronenbeugungsbilder auch nur sehr verwaschene Interferenzen geben, müssen die Primärkristallite sehr klein sein und haben wahrscheinlich nur eine Kantenlänge von einigen Netzebenenabständen. Die Sekundärteilchen, die hier bei der Aggregation entstehen, sind im wesentlichen kugelförmige Haufwerke aus Primärkristalliten, die nach einigen Minuten Aggregationsdauer ungefähr einen Durchmesser von $5 \cdot 10^{-5}$ cm erreichen (aus Teilchenzahl und Stoffkonzentration bestimmt). Läßt man die weitere Aggregation in einem elektrischen Feld (etwa 300 V/cm) vor sich gehen, so werden die Sekundärteilchen polarisiert und lagern sich zu fadenförmigen Aggregaten aneinander (Tertiärstrukturen), die entweder sedimentieren oder mit einem Ende an einer der Elektroden anhaften. Der Zusammenhalt der einzelnen Teilchen in den Ketten wird durch Coulomb'sche Anziehungskräfte zwischen den polaren Einzelgliedern bewirkt, und da, wie später gezeigt wird, schon wenige Ladungen für die Erzielung verhältnismäßig großer Anziehungskräfte genügen, ist eine große Festigkeit der Ketten zu erwarten. Die Festigkeit der Fäden wurde jedoch nicht im elektrischen Feld untersucht, sondern erst nach Abschalten desselben. Dabei verschwindet die Polarisation der Teilchen, und es ist anzunehmen, daß nur noch die London-van der Waals'schen Kräfte zwischen den Einzelgliedern der Fäden zurückbleiben. Das Feld wird also nur als Hilfsmittel angewandt, um Aggregationsprodukte von einer Größe und Gestalt zu erzielen, die eine mechanische Untersuchung und Handhabung möglich machen. In Fig. 1 wird ein Sediment aus einem solchen Eisenoxydaerosol gezeigt. Die einzelnen Fäden haben sich teilweise zu Bündeln verschlungen.

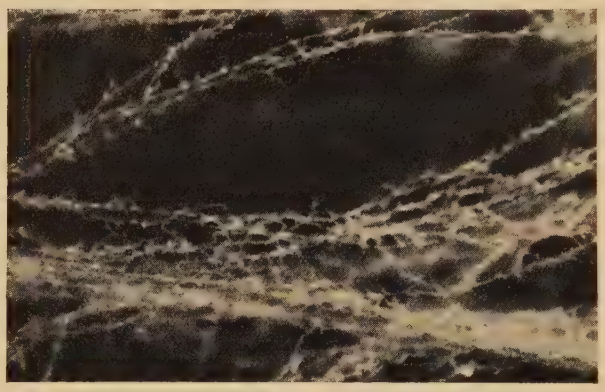


Fig. 1. Sediment von Eisenoxydfäden mit einer Reißfestigkeit von $4 \cdot 10^{-8}$ g für einen Faden (15 g/cm²).

Zur Bestimmung der Reißfestigkeit hat sich im vorliegenden Fall am besten die Ermittlung der Länge des Fadens gezeigt, bei der er unter seinem eigenen Gewicht nach Abschalten des Feldes zerreißt. Bei Verwendung von geschmirgelten Eisenelektroden erfolgt der Bruch in den beobachteten Fällen immer in der Nähe der Elektrode und nicht an der Phasengrenze Eisen—Eisenoxyd. Es ist bei diesen Versuchen zu beachten, daß tatsächlich Einzelfäden beobachtet werden und nicht Bündel von Fäden, die sich bei konzentrierten Aerosolen leicht bilden. Es zeigte sich als Mittel von ungefähr 50 Einzelmessungen, daß Fäden von 3 bis 5 cm Länge nach dem Abschalten des Feldes hängen bleiben, während längere Fäden abbrechen. Bei einem Fadenquerschnitt von $2{,}5 \cdot 10^{-9}$ cm² und einem spezifischen Gewicht von 5 wiegt ein Faden von 3 cm Länge $3{,}7 \cdot 10^{-8}$ g. Nach Umrechnung auf 1 cm² Fläche erhält man für die Reißfestigkeit von Eisenoxydfäden einen Wert von 15 bis 25 g/cm². Diese Zahlenangabe, wie auch alle folgenden Angaben für Zerreißfestigkeiten, dürfen nur als Größenordnung gewertet werden, da der Querschnitt des Fadens, an dem der Bruch erfolgt, bei diesen kolloiden Systemen experimentell nicht sicher bestimmt werden kann. Es muß ein Mittelwert der Fadendicke eingesetzt werden. Im folgenden wird sich jedoch zeigen, daß auch ein Vergleich

der Größenordnungen Aufschlüsse über die Art der Anziehungskräfte geben kann.

In letzter Zeit haben Bradley (9) und später Hamaker (10) Ansätze theoretisch abgeleitet, die bei ausschließlicher Wirkung von London-van der Waals'schen Anziehungskräften zwischen zwei kugelförmigen Teilchen die Größe dieser Kräfte abzuschätzen gestatten. Da nach den Ansätzen von Hamaker eine numerische Auswertung möglich ist, sollen sie auf die vorliegenden Beispiele angewandt werden. Es ergibt sich für die Kraft K mit der sich zwei kugelförmige, Teilchen vom gleichen Durchmesser D im Abstand d anreihen, die Beziehung:

$$K = \frac{A \cdot D}{24\, d^2}\ \text{dyn}, \qquad (1)$$

wobei A eine Konstante von der Größenordnung 10^{-13} bis 10^{-12} erg ist. In dieser Konstante A ist die London-van der Waals'sche Konstante λ enthalten (11), deren Wert nur größenordnungsmäßig festliegt (12).

Da sich die Teilchen wegen ihrer unregelmäßigen Gestalt bei der Berührung durchschnittlich auf höchstens 5 Å nähern, ergibt sich für das Beispiel von zwei Eisenoxydteilchen eine Kraft von

$$K = \frac{10^{-13} \cdot 5 \cdot 10^{-5}}{24 \cdot 25 \cdot 10^{-16}} = 8 \cdot 10^{-5}\ \text{dyn}.$$

Bei Umrechnung auf 1 cm² erhält man eine Reißfestigkeit von 35 g/cm². Setzt man den höheren Wert der Konstanten $A = 10^{-12}$ erg ein, so erhält man 350 g/cm². Die gemessene Reißfestigkeit von 15 bis 25 g/cm² liegt in der Größenordnung der von der Theorie geforderten. Es kann daraus jedoch nicht der Schluß gezogen werden, daß zwischen den Teilchen ausschließlich London-van der Waals'sche Kräfte wirken.

Einen gewissen Hinweis darauf, daß auch freie Ladungen am Zusammenhalt der Teilchen beteiligt sein können, gibt die Beobachtung, daß bei schnellem Abschalten des Feldes und Erden der Elektroden die freien Enden einzelner Fäden gegen die Elektroden anspringen. Da Nachwirkungserscheinungen in der Art, daß die Polarisation nach Abschalten des Feldes nicht sofort verschwindet, im homogenen Dielektrikum bisher nicht nachgewiesen wurden, muß der „elektrische Rückstand" nach dem Abschalten des Feldes durch eine geringe Leitfähigkeit im Dielektrikum oder durch Anlagerung von Kleinionen an die freien Enden während der Polarisation erklärt werden. Durch die Herstellungsart des Aerosols (Belichtung mit ultraviolettem Licht) stehen Kleinionen (Gasionen) zur Verfügung, und wie die folgende Rechnung zeigt, genügt schon eine Ladung pro Teilchen, um eine Reißfestigkeit in der Größenordnung, wie sie oben für die Wirkung der London-van der Waals'schen Kräfte berechnet wurde, zu bedingen. Es muß dabei jedoch jedes einzelne Teilchen der Kette mindestens eine Ladung tragen, da sonst an einer ungeladenen Stelle der Bruch erfolgen würde.

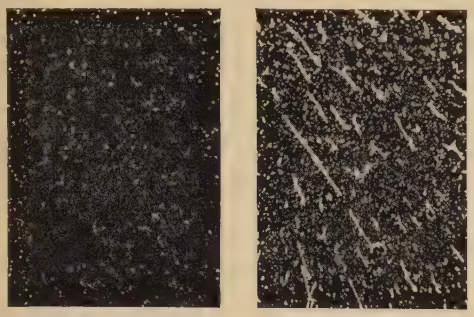
$$K = \frac{e^2}{r^2} = \frac{(4{,}77 \cdot 10^{-10})^2}{(5 \cdot 10^{-8})^2} = 9 \cdot 10^{-5}\ \text{dyn}.$$

Wenn die Reißfestigkeit also nur durch eine Ladung pro Teilchen bedingt wäre, würde man einen Wert von 35 g pro cm² erhalten.

Ähnliche Ergebnisse wie bei den Eisenoxydaerosolen erhält man auch bei einem Aerosol, das durch Einleiten eines mit Zinkdiäthyldampf gesättigten Stickstoffstroms in Luft erhalten wird. Die Fäden, die bei diesem Zinkoxyd-Aerosol im elektrischen Feld erhalten werden, haben einen Durchmesser von $5 \cdot 10^{-5}$ cm und sind, nach dem Röntgenbild zu urteilen, amorph. Sie haben eine Reißfestigkeit von etwa 50 g/cm², die im wesentlichen wohl durch die Wirkungen von London-van der Waals'schen Anziehungskräften bedingt ist, da die nach Hamaker berechnete Festigkeit in vorliegendem Fall zwischen 30 und 300 g/cm² liegt. Einzelladungen der Teilchen spielen für den Zusammenhalt in vorliegendem Fall wahrscheinlich eine geringere Rolle wie bei dem Eisenoxydaerosol, da nur wenige Kleinionen (etwa 1000 pro cm³) im normalen Ionengleichgewicht der Atmosphäre zur Verfügung stehen.

Wenn man dieselben Versuche mit Substanzen ausführt, die bei Zimmertemperatur einen merklichen wenn auch sehr geringen Dampfdruck haben, so zeigen die durch Polarisation hergestellten Fäden eine gegenüber den letzten Beispielen ungefähr um eine Zehnerpotenz größere Reißfestigkeit. Es wurden Versuche an kolloiden Fäden aus Ammonchlorid, Arsentrioxyd und Anthrazen gemacht. Das Ammonchlorid-Aerosol wurde aus getrocknetem Ammoniak und Chlorwasserstoff in Stickstoffatmosphäre hergestellt. Arsenik- und Anthrazen-Aerosole wurden durch Überleiten von heißem Stickstoff über die Substanzen und Abschrecken des Dampfstrahls in einem größeren Raum erzeugt (13). Die Sedimente der Aerosole zeigen ohne Anlegen eines Feldes keine ausgesprochene Struktur (Fig. 2a). Bei starker Vergrößerung sieht man, daß die Arsentrioxydteilchen meist kleine Würfelchen sind, während die Anthrazenteilchen aus kleinen Blättchen (Abmessungen etwa $1 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-5}$ cm) bestehen. Die im Mikroskop beobachteten Kristalle sind teilweise als Primärkristallite anzusprechen, da röntgenographische Unter-

suchungen der Kristallitgröße z. B. bei dem Ammonchlorid-Aerosol eine Größe von 10^{-5} bis 10^{-4} cm und bei Arsenik- und Anthrazen-Aerosolen Werte über 10^{-4} cm ergeben haben.



a b

Fig. 2. Sediment aus einem Ammonchlorid-Aerosol.
a) Aggregation ohne elektrisches Feld: Teilchen kugelähnlich.
b) Aggregation im elektrischen Feld: Bildung von fadenförmigen Teilchen mit einer Reißfestigkeit von $5 \cdot 10^{-6}$ g für einen Faden (500 g/cm²).

Im elektrischen Feld bilden sich fadenförmige Aggregate. Es wird in Fig. 2b ein Ausschnitt aus einem Sediment eines Ammonchlorid-Aerosols gezeigt. Die Fäden sind auch nach Abschalten des Feldes noch so stabil, daß man ihre Reißfestigkeit mit der in Fig. 3 schematisch gezeigten Methode

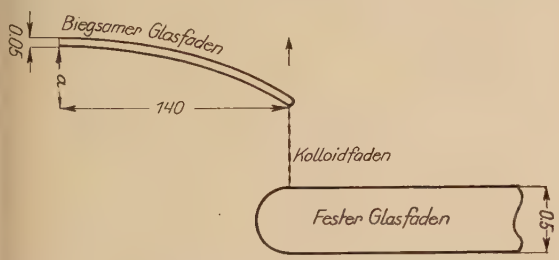


Fig. 3. Schematisches Bild der Anordnung zur Bestimmung der Reißfestigkeit von Kolloidfäden.

untersuchen kann. Die Enden eines Kolloidfadens werden unter dem Mikroskop mit einer Lösung von Kanadabalsam in Xylol an die Enden von zwei Glasfäden angeklebt, die mit dem Mikromanipulator bewegt werden können. Der Glasfaden I ist kurz und starr (0,5 mm Durchmesser). Der Glasfaden II ist 14 cm lang und fein ausgezogen (0,05 mm Durchmesser). Nach Eichen dieses Glasfadens mit Gewichten kann aus der Strecke a, um die der Glasfaden nach dem Bruch des Aerosolfadens zurückschnellt, die Reißfestigkeit bestimmt werden. Ein Skalenteil entsprach bei den oben angegebenen Abmessungen des Fadens $5 \cdot 10^{-7}$ g Gewicht. Die Fäden aus Arsenik, Ammonchlorid und Anthrazen zeigten im Durchschnitt von je 50 Messungen ungefähr die gleiche Reißfestigkeit von 500 g pro cm².

Eine Berechnung der London-van der Waals'schen Kräfte nach Gleichung (1) ergibt z. B. für Anthracen:

$$K = \frac{A \cdot D}{24\, d^2} = \frac{10^{-13} \cdot 10^{-4}}{24 \cdot 25 \cdot 10^{-16}} = 8 \cdot 10^{-4}\ \text{dyn}.$$

Auf 1 cm² bezogen erhält man damit eine Reißfestigkeit von 40 g/cm² oder bei Einsetzen des höheren Wertes der Konstante A den Wert für 400 g/cm². Die gemessenen Werte liegen hier, wie auch bei Ammonchlorid und Arsenik, höher als die höchsten nach den Ansätzen von Hamaker berechneten Werte. Dies kann davon herrühren, daß in den Formeln die Kräfte zwischen kugelförmigen Teilchen berechnet werden, während die untersuchten Substanzen ausgebildete Kristallflächen zeigen. In letzterem Fall sind wesentlich größere Kräfte als zwischen gleichgroßen kugelförmigen Teilchen zu erwarten.

Es erscheint jedoch auch möglich, daß die Stoßstellen zwischen zwei Teilchen durch isotherme Destillation und Oberflächendiffusion überbrückt werden, so daß die beiden Kristallite miteinander verwachsen. In diesem Falle wäre zur Trennung der beiden Teilchen die Arbeit zur Überwindung der Gitterenergie aufzuwenden. Da dieser Betrag um mehrere Zehnerpotenzen höher liegt als der experimentell für die Zerreißfestigkeit gemessene, findet eine Verfestigung auf diese Art sicher nicht durchgehend statt.

Die isotherme Destillation kann bei längerer Wirksamkeit auch zu einer starken Verminderung der Festigkeit des Fadens und schließlich zu einer völligen Zerstörung des Zusammenhangs der Einzelteilchen führen. Es wurde bei Sedimenten aus Ammonchlorid-Aerosolen beobachtet, daß nach einigen Tagen Liegezeit auf dem Objektträger die Fäden wieder in ihre Einzelglieder zerfallen. Dies ist auf den bekannten Vorgang zurückzuführen, daß bei Substanzen mit merklichem Dampfdruck sich größere Kristallite auf Kosten von kleineren Nachbarn, die einen höheren Dampfdruck haben, weiter vergrößern. Dadurch wird der Zusammenhalt des Fadens unterbrochen.

Die gemessenen Größen der Zerreißfestigkeit der durch Polarisation hergestellten Aerosolfäden verursachen danach wahrscheinlich, daß der Zusammenhalt im wesentlichen durch London-van der Waals'sche Kräfte bedingt ist. Es liegen jedoch auch, besonders in den zuletzt angeführten

Beispielen, Hinweise auf eine zusätzliche Beteiligung anderer Kräfte vor.

Festigkeit von Sedimenten bei überwiegender Wirkung von polaren, elektrischen und magnetischen Kräften zwischen den Einzelteilchen.

Wie früher gezeigt wurde (2), bilden sich beim Abkühlen von Aminoazobenzoldampf kleine Kristalle, in denen durch den Temperaturwechsel ein pyroelektrisches Moment induziert wird. Die entstehenden kleinen Dipole ziehen sich gegenseitig an und lagern sich zu fadenförmigen Aggregaten aneinander. Hier erfolgt also die Fadenbildung ohne Anlegen eines äußeren Feldes. Die Fäden haben einen Durchmesser von etwa $5 \cdot 10^{-5}$ cm und sind meist 2 bis $5 \cdot 10^{-2}$ cm lang. In Fig. 4

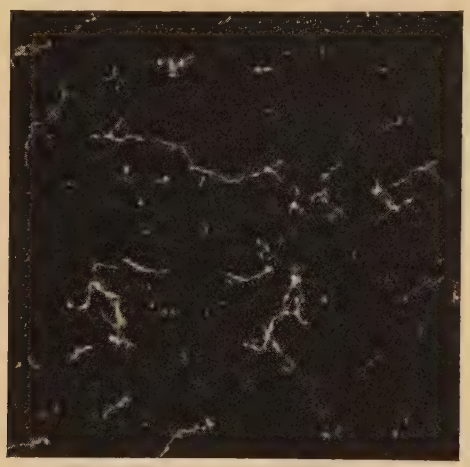


Fig. 4. Sediment von Fäden aus einem Aminoazobenzol-Aerosol mit einer Reißfestigkeit von $1{,}6 \cdot 10^{-5}$ g für einen Faden (5 bis 10 kg/cm²).

ist ein Ausschnitt aus einem solchen Sediment wiedergegeben. Die Fäden zeigen schon bei qualitativer Untersuchung eine wesentlich größere Festigkeit als die durch Polarisation hergestellten Ketten. Man kann sie auf der Unterlage verschieben, ohne daß Bruch eintritt, während bei den im letzten Abschnitt beschriebenen Fäden das Haftvermögen an der Unterlage von gleicher Größenordnung ist wie die Kohäsion zwischen den einzelnen Gliedern, so daß die Fäden meist nicht ohne Bruch auf der Unterlage bewegt werden können.

Die quantitative Bestimmung der Zerreißfestigkeit mit Hilfe der oben beschriebenen Anordnung ergab eine Größe von 5 bis 10 kg/cm². Die nach den Hamaker'schen Ansätzen berechnete Trennkraft hat je nach den Werten der Konstante A eine Größe von 30 bis 300 g/cm². Diese Werte sind eine bis zwei Zehnerpotenzen kleiner als die experimentell bestimmten Größen. Es wird dadurch die Erwartung bestätigt, daß außer den London-van der Waals'schen Kräften in diesem Fall auch die Coulomb'schen Kräfte, die die Dipolteilchen zusammengeführt haben, auch beim Zusammenhalt der entstandenen Fäden mitwirken. Eine einfache Rechnung zeigt jedoch, daß bei einer pyroelektrischen Konstante von 5 für Aminoazobenzol die Kräfte zwischen zwei Teilchenoberflächen von $2{,}5 \cdot 10^{-9}$ cm², die je 350 Elementarladungen tragen, die Größe von 10 dyn hat. Nach Umrechnung auf 1 cm² würde das einer Festigkeit von 4500 kg/cm² entsprechen. Da diese Festigkeit in Wirklichkeit bei weitem nicht erreicht wird, muß entweder angenommen werden, daß die Oberflächenladungen der Dipole schnell durch Kleinionen zum Teil abgesättigt werden, wie man das auch bei größeren Kristallen von pyroelektrisch erregten Substanzen beobachtet, oder daß sich die Kristallite teilweise nur an sehr kleinen Flächen berühren, und daß der Bruch dann an diesen Stellen erfolgt.

Ein weiteres Beispiel, bei dem die experimentell ermittelte Zerreißfestigkeit wesentlich größer ist, als die nach dem Ansatz von Hamaker zu erwarten wäre, liegt bei den kolloiden Eisenfäden vor, die man bei thermischer Zersetzung von Eisenpentakarbonyl erhält. Es wurde nachgewiesen (3), daß sich aus dem Eisendampf zunächst Primärkristallite mit einer Größe von etwa 10^{-6} cm Durchmesser bilden, die ein spontan induziertes magnetisches Moment tragen. Diese Kristallite lagern sich unter der Wirkung der Coulomb-schen Anziehungskräfte zu Fäden zusammen, die im Mittel 10^{-2} cm lang und 1 bis $2 \cdot 10^{-5}$ cm dick sind. Diese kolloiden Fäden haben eine Reißfestigkeit von 10 bis 40 kg pro cm². Nach Gleichung (1) wäre theoretisch eine Reißfestigkeit von 50 bis 500 g/cm² zu erwarten. Wie bei dem vorhergehenden Beispiel muß die erhöhte Reißfestigkeit auf zusätzliche Kräfte zu den London-van der Waals'schen Kräften zurückgeführt werden, und es ist am nächstliegenden, sie auf die Wirkungen der magnetischen Kräfte zurückzuführen, die die Teilchen zusammengeführt haben. Die Größe dieser Kräfte in den fertiggebildeten Fäden kann schwer abgeschätzt werden, da die magnetischen Dipole nicht vollkommen regelmäßig neben- und hintereinander angeordnet sind, was durch den negativen Ausgang der Versuche zur Gewinnung eines Röntgenfaserdiagramms von Eisenfäden erwiesen wurde.

Eine Erhöhung der Festigkeit durch Verschmelzung der Einzelkristallite durch isotherme Destillation erscheint bei dem geringen Dampfdruck des Eisens bei Zimmertemperatur unwahrscheinlich. Bei den Versuchen wurde auch bei weitem nicht die Festigkeit erhalten, wie sie für die technische Reißfestigkeit von kompakten Eisenstücken gemessen wird (3500 kg/cm²). Man muß also annehmen, daß die Einzelkristallite in den Aggregaten wohl dicht gepackt sind, daß sie aber durch Oberflächen voneinander getrennt bleiben, so daß der Zusammenhalt nicht durch Gitterkräfte, wie bei den aus der Schmelze entstandenen Kristallgefügen, bewirkt wird, sondern durch London-van der Waals'sche Kräfte und zusätzliche magnetische Anziehungskräfte zwischen den Einzelkristalliten.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode zur experimentellen Bestimmung der Zerreißfestigkeit von fadenförmigen Sedimenten aus kolloiden Zerteilungen in gasförmigem Medium angegeben. Die damit erhaltenen Ergebnisse werden verglichen mit Werten, die nach Hamaker bei ausschließlicher Wirkung von London-van der Waals'schen Kräften zwischen zwei kugelförmigen Teilchen berechnet werden können. In einigen Fällen stimmen diese theoretisch abgeleiteten Werte mit den experimentellen Befunden größenordnungsmäßig überein, so daß man hier die Reißfestigkeit im wesentlichen auf London-van der Waalssche Kräfte zurückführen kann. In anderen Fällen, in denen die gemessenen Werte wesentlich größer sind als die nach Hamaker berechneten, muß je nach dem System entweder eine Verkittung der Einzelteilchen durch Oberflächendiffusion oder aber die Wirkung von zusätzlichen Coulomb'schen Kräften zwischen polaren Einzelteilchen angenommen werden.

* * *

Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. P. A. Thiessen, danke ich bestens für das fördernde Interesse an den vorliegenden Untersuchungen.

Literatur.

1. D. Beischer, Z. Elektrochem. **44**, 375 (1938).
2. D. Beischer und A. Winkel, Z. physik. Chem. Abt. A **176**, 1 (1936).
3. D. Beischer und A. Winkel, Naturwiss. **25**, 420 (1937).
4. Als Beispiel für die Wirkung von mechanischen Kräften kann die Bildung von gerichteten Aggregaten bei der Einwirkung von Ultraschall auf Aerosole betrachtet werden. Siehe z. B. O. Brandt, H. Freund und E. Hiedemann, Z. Physik **104**, 511 (1937).
5. D. Beischer, VDI. Verfahrenstechnik **1937**, 90.
6. A. Winkel und R. Haul, Z. Elektrochem. **44**, 823 (1938).
7. G. Jander und A. Winkel, Kolloid-Z. **63**, 5 (1933).
8. K. E. Stumpf, Kolloid-Z. **86**, 339 (1939).
9. R. S. Bradley, Philos. Mag. **13**, 853 (1932); Trans. Faraday Soc. **32**, 1088 (1936).
10. H. C. Hamaker, Physica **4**, 1058 (1937); Recueil Trav. chim. Pays-Bas **57**, 61 (1938).
11. F. London, Trans. Faraday Soc. **32**, 19 (1937).
12. I. E. Meyer, J. chem. Physics **1**, 278 (1933).
13. A. Winkel und G. Jander, Kolloid-Z. **65**, 290 (1933).

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Grenzflächenerscheinungen an Kieselgelen.

(Sorption, Katalyse und Anfärbung.)

Von Rudolf Köppen (Berlin). (Eingegangen am 13. September 1939)

Durch die Arbeiten von Graham, van Bemmelen, Zsigmondy[1]) u. a. wurden in erster Linie diejenigen Eigenschaften der Gele, die durch ihre ultramikroskopische Hohlraumstruktur bedingt werden, in befriedigender Weise geklärt. So konnte z. B. gezeigt werden, daß die Aufnahme von Dämpfen zum größten Teil als Kondensation im Kapillarsystem der Gele aufgefaßt werden muß.

Zur Erklärung wirklicher Grenzflächenerscheinungen dagegen, wie sie bei Adsorption und katalytischen Effekten eine entscheidende Rolle spielen, muß man neben der Porenstruktur auch die Einflüsse berücksichtigen, die auf dem physikalischen und chemischen Aufbau der Grenzflächen beruhen. Gerade diese bedingen nämlich die Art der Adsorption und der Kontaktkatalyse, während die Kapillarstruktur im allgemeinen nur auf die Größe des Effektes Einfluß hat.

[1]) van Bemmelen, Z. anorg. allg. Chem. **59**, 225 (1908); Graham, Liebigs Ann. **121**, 36 (1862); Zsigmondy, Z. anorg. allg. Chem. **71**, 356—377 (1911); Zur Erkenntnis der Kolloide (Jena 1905); Bachmann, Z. anorg. allg. Chem. **73**, 125—172 (1912).

Für unsere Untersuchungen der Grenzflächenerscheinungen wählten wir Kieselgel, da dessen kolloidchemische Struktur und die davon abhängenden Eigenschaften besonders gut bekannt sind. Kieselgel ist außerdem auch insofern günstig, als es eine besonders starke Adsorptionsfähigkeit für eine Anzahl anorganischer Ionen hat.

Herstellung der Präparate.

Die Gele wurden hergestellt durch Fällung aus verdünnten Wasserglaslösungen (1:4) mit verdünnten anorganischen Säuren sowie mit verdünnter Ameisensäure (1:10). Nach der Fällung wurde gut ausgewaschen, bei 100° getrocknet, gepulvert und nun noch einmal gründlich gewaschen. Bekanntlich ist es aber unmöglich, aus Kieselsäuregelen die anhaftenden Alkali- und Säureionen durch Auswaschen vollständig zu entfernen. Vielmehr zeigt die Erfahrung, daß ein Gel selten neutrale Reaktionen zeigt. Die mit organischen Säuren, z. B. Ameisensäure, hergestellten Gele sind auch nach gutem Auswaschen meist schwach alkalisch, während die mit starken Mineralsäuren gefällten oft schwach sauer reagieren. Dementsprechend enthielten auch unsere Präparate zunächst Fremdionen.

Die Elektrodialyse von Kieselgelen.

Heyne[2]) hat gezeigt, daß für analytische Zwecke die Entfernung von Alkali-Ionen aus Gelen organischer Säuren mit Hilfe der Elektrodialyse möglich ist. Entsprechende Versuche führten wir durch. Dazu wurde das getrocknete Gel in einen Apparat eingepreßt, der eine Abänderung der von Heyne angegebenen Apparatur ist.

Legt man nun an das Gel ein starkes elektrisches Feld, so beginnen die anhaftenden Ionen zu wandern, und man erhält eine charakteristische Stromzeitkurve. Aus dieser sieht man, daß der Strom nicht kontinuierlich mit der Zahl der ausgewanderten bzw. der noch haftenden Ionen abnimmt, sondern zunächst eine Weile praktisch konstant bleibt. Erst wenn ein bestimmter Betrag von Ionen ausgewandert ist, beginnt der Widerstand zu steigen. Dieser Kurvenverlauf zeigt, daß keine gewöhnliche Adsorption vorliegt, denn dann müßte die Leitfähigkeit kontinuierlich mit der Zahl der Ionen sinken.

Prüfung auf OH-Ionen durch Titration.

Als Anionen wandern nicht nur die in den Gelen vorhandenen Reste der Säuren, die bei der Herstellung des Kieselgels zur Zersetzung der Alkalisilikate verwendet wurden, sondern besonders Hydroxylionen. Gerade diese sind aber für katalytische Reaktionen an Grenzflächen, wie z. B. die Verseifung, von Bedeutung; sie spielen auch bei Adsorptionserscheinungen (vgl. z. B. die Adsorption von Methylenblau, über die weiter unten noch berichtet werden soll) eine entscheidende Rolle. Deshalb interessierte uns das Vorliegen und Verhalten dieser Ionenart im Gel ganz besonders. Leider gibt es aber bisher keine sichere Möglichkeit, um die Konzentration von Hydroxylionen an Grenzflächen und in deren unmittelbarer Nähe zu ermitteln.

Es erschien uns aber möglich, auf indirektem Wege Aufschlüsse darüber zu erhalten. Ionenadsorption in sehr ausgedehnten Grenzflächen beeinflußt nämlich die Konzentration der Ionen in der gesamten Flüssigkeit, die die Grenzflächen berührt. So zeigt sich, daß in einer Flüssigkeit die Konzentration der Hydroxylionen ganz erheblich sinken kann, wenn in diese ein Kieselgel von neutraler Reaktion eingebracht wird. Das spricht dafür, daß die in der Lösung vorhandenen Hydroxylionen an die Grenzflächen wandern. Es bestand also die Möglichkeit, daß die Abhängigkeit der Wasserstoffionenkonzentration in der über dem Kieselgel stehenden Flüssigkeit von der Menge der OH-Ionen, die etwa bei der Titration mit NaOH von außen zugesetzt wurden, etwas über die Art der Adsorption aussagen könnte.

Darum wurde die über einer bekannten Gelmenge stehende wässerige Lösung mit n/10 NaOH titriert.

Die Wasserstoffionenkonzentration wurde jedesmal nach längeren Zeiten, bis zu 36 Stunden nach Zugabe der Lauge, gemessen. Für die jüngst versuchten Messungen mit dem Folienkolorimeter nach Wulff werden die Lösungen indes nicht genügend gepuffert, so daß sich nicht nur falsche Absolutwerte der Wasserstoffionenkonzentration ergaben, sondern sogar ein falscher Gang der Wasserstoffionenkonzentration mit der zugegebenen Alkalimenge vorgetäuscht wurde. Darum wurden die weiteren Messungen nach Zentrifugieren mit der Glaselektrode nach Schwabe angestellt.

Dabei ergibt sich, daß die OH'-Konzentration mit der Menge der zugegebenen Lauge nicht einfach proportional ansteigt, sondern zunächst sehr langsam, dann plötzlich sehr rasch zunimmt[3]), um dann wieder nahezu waagerecht lang-

[2]) Heyne, Z. angew. Chem. **44**, 328—329 (1931).

[3]) Die Art und Lage des Wendepunktes kann bei jedem Gel verschieden sein und richtet sich u. a. auch nach der Aktivität des Gels. Dies ist verständlich, wenn man berücksichtigt, daß die hier beobachtete Reaktion nur auf der Geloberfläche stattfindet. Gut ausgewaschene Kieselgele zeigen meist nicht mehr den anfänglich langsamen Anstieg des p_H-Wertes, sondern bei Zugabe von wenig Alkali sogleich den raschen Anstieg der OH'-Konzentration.

sam weiter anzusteigen. Es liegt hier ein Ablauf vor, der für eine chemische Reaktion, also gegen eine gewöhnliche Adsorption der Hydroxylionen spricht. Man muß demnach annehmen, daß zunächst durch Chemosorption Natriumionen gebunden werden und daß dann erst als Folgeerscheinung durch Oberflächenhydrolyse eines Silikates eine Hydroxylionenschicht entsteht. Auch das plötzliche Absinken der Leitfähigkeit bei der Elektrolyse nach anfänglicher Konstanz, wie oben gezeigt, läßt sich durch Chemosorption der Alkali-Ionen erklären. Würde es sich nämlich um eine gewöhnliche, durch physikalische Oberflächenkräfte bedingte Adsorption handeln, so müßte mit zunehmender Verarmung an Ionen ein kontinuierliches Ansteigen des elektrischen Widerstandes erfolgen.

Titration und Bestimmung der Leitfähigkeit lassen also darauf schließen, daß direkt an den Grenzflächen des Gels Alkali-Ionen durch Chemosorption gebunden werden.

Esterverseifung an Kieselgelgrenzflächen.

Kieselgele können auch als Verseifungskatalysatoren wirken. Dabei ist die Konzentration der H- und OH-Ionen an den Grenzoberflächen von maßgeblicher Bedeutung.

Kürzlich wurde von Rao und Mitarbeitern[4]) über die Verseifung von Tetrachlorkohlenstoff durch Kieselgel berichtet. Danach soll der freiwerdende Chlorwasserstoff z. T. von dem Gel aufgenommen und mit äußerster Kraft festgehalten werden. Eigene Versuche bestätigten zunächst eine Kontaktwirkung des Kieselgels bei der Verseifung des Äthylacetats. Es stellte sich dabei heraus, daß die Geschwindigkeit dieser Reaktion stark von der Darstellung und der Vorbehandlung des als Kontakt benutzten Gels abhängt. Ob die Verseifungsgeschwindigkeit lediglich eine Funktion der Wasserstoff- oder Hydroxylionenkonzentration ist oder ob ein direkter Einfluß der Kieselgeloberfläche vorliegt, konnte aber bisher noch nicht entschieden werden. Zunächst scheitern nämlich auch hier alle Vergleichsversuche daran, daß es bisher nicht möglich ist, eine Messung der Wasserstoffionenkonzentration direkt an den Grenzflächen durchzuführen[5]).

Andere Anionen als Bestandteil der Doppelschicht.

Außer den Hydroxylionen werden auch Säurereste, besonders die der starken anorganischen Säuren, sehr hartnäckig festgehalten; auch diese lösen unerwartete Erscheinungen aus.

So fiel gelegentlich auf, daß die Reduktion von Silberoxyd oder -zyanid in wässerigen Lösungen mit Hilfe organischer Reduktionsmittel auf Kieselgelen, die mittels Ameisensäure gewonnen waren, besonders leicht ging. Reste organischer Säuren mit reduzierender Wirkung waren nicht vorhanden. Im Gegensatz dazu zeigte sich, daß die Reduktion an schwach alkalischen Kieselgeloberflächen durch das Vorhandensein von Chlor-, Sulfat- und Nitrationen außerordentlich gehemmt wird, sodaß man diese Reduktionshemmung direkt als Indikator auf Ionen starker Mineralsäuren[6]) an den Gelflächen benutzen kann. Die mehr oder weniger starke Reduktionswirkung hängt demnach nicht von dem Vorhandensein einer „aktiveren" Oberfläche ab, sondern weitgehend von der Art der absorbierenden Ionen.

Farbstoffadsorption aus wässerigen Lösungen.

Von den Adsorptionserscheinungen organischer Moleküle wurden besonders die Wirkungen der Gele auf Farbstoffe untersucht, weil diese der Beobachtung in einfacher Weise zugänglich sind. Das Nächstliegende zur Erklärung einer Adsorption ist die Annahme ungesättigter Oberflächenaffinitäten, die eine Absättigung durch Anlagerung von Fremdmolekülen bewirken. Da Kieselgele besonders die basischen Farbstoffe, wie Methylenblau, Methylviolett, Fuchsin, Malachitgrün u. a. aus wässerigen Lösungen an ihren Oberflächen anreichern, sah man in dem Säurecharakter der Kieselsäure und dem Basencharakter der Farbstoffe einen Grund zu einer derartigen scheinbaren Affinität[7]).

Bringt man Kieselgel in eine wässerige Lösung von Methylenblau, so wird bekanntlich Farbstoff aus der Lösung an den Gelgrenzflächen angerei-

---

[4]) M. R. A. Rao und B. S. Rao, J. Indian. chem. Soc. **12**, 322—325, 326 (1935).

[5]) Die Methode, auf die Grenzflächen Indikatorfarbstoffe zu bringen, die durch ihre Farbtönung den p_H-Wert anzeigen, ist leider nicht durchführbar, denn die Farbtönung kann auch von der Konzentration und der Lagerung des Farbstoffes auf der Grenzfläche abhängen. Ein bekanntes Beispiel dafür sind die sogenannten Farblacke, Adsorptionsverbindungen zwischen Oxyden und Farbstoffen.

[6]) Entsprechend ergab sich, daß durch eine hohe Konzentration von Salzen, deren Anionen Reste starker Mineralsäuren darstellen, Silberoxydreaktionen in Lösungen ohne Kieselgel gleichfalls gehemmt werden.

[7]) Zsigmondy, Kolloidchem. 5. Auflage (Leipzig 1927); Reinhold und Wedekind, Kolloidchem. Beih. **17**, 118—188 (1923); Suida, S.-B. Akad. Wiss. Wien **113**, IIb, 725—761 (1904).

chert. Diese Adsorptionsfähigkeit erreicht oft beachtliche Werte. Aus etwa 12—20 ccm 0,5proz. wässeriger Methylenblaulösung wurde z. B. von 1 g Kieselgel praktisch aller Farbstoff entfernt. Das ist etwa der dritte Teil der Leistung, wie sie gute Aktivkohlen zeigen.

Natürlich müssen bei der Herstellung der Kieselgele bestimmte Bedingungen erfüllt worden sein, wenn es diese Adsorptionsfähigkeit haben soll. Zur Erreichung einer großen Oberflächenausbildung und leichten Zugänglichkeit der Oberfläche bewähren sich die bekannten Darstellungsverfahren der Gele, wie z. B. die Zersetzung von Wasserglaslösungen mit verdünnten Säuren. Die Gele werden ausgewaschen, getrocknet und sind damit gebrauchsfertig[8]).

Die Oberfläche eines Gels braucht noch nicht von vornherein zu einer besonders starken Farbstoffadsorption befähigt zu sein, auch wenn sie die Bedingung großer Dimensionen und leichter Zugänglichkeit erfüllt. Oft liegen Gele mit guter Ausbildung des Kapillarsystems vor, die nicht imstande sind, größere Mengen von Methylenblau zu adsorbieren. Dies ändert sich sofort, wenn das Kieselgel in schwach alkalischen Lösungen behandelt, ausgewaschen und getrocknet wird. Es vermag nun kräftig Methylenblau zu adsorbieren. Entscheidend ist also offenbar nicht der Bau und die Größe der Oberfläche allein, sondern wieder Art und Menge der anhaftenden Ionen.

Aus der Praxis der Kontaktkatalyse sind viele Beispiele bekannt, bei denen die Oberflächenaktivität von Stoffen dadurch hervorgerufen oder gesteigert wird, daß diese zuvor in Säuren oder Alkalien angeätzt werden. Die Wirkung solcher Anätzverfahren wird ohne Zweifel oft lediglich in einer Vergrößerung der Oberfläche ihren Grund haben, durch die dann auch die katalytische Wirksamkeit steigen muß. Die gleiche Wirkung der Alkalibehandlung könnte man zunächst auch beim Kieselgel annehmen. Hier wird aber die Adsorptionsfähigkeit nicht durch die Oberflächenanätzung allein vergrößert. Denn durch die Alkalimenge, die in dem umgebenden Wasser die H·-Konzentration von 10^{-5} auf eine H·-Konzentration von 10^{-8} bringt, wird eine Anätzung wohl kaum in wirksamer Weise erfolgen. Trotzdem nimmt die Adsorptionsfähigkeit für Methylenblau erheblich zu. Beachtet man ferner, daß beim schwachen Ansäuern die Farbstoffanlagerung wieder zurückgeht, so muß man folgern, daß die Adsorptionsfähigkeit in erster Linie abhängig ist von der Hydroxylionenkonzentration an den Grenzflächen der Kieselgel-Lösung und nicht von einer Oberflächenätzung.

Adsorptionsvergleiche wurden auch mit einem technischen Kieselgel angestellt, das sonst zu Gasreinigungen, Trocknen usw. benutzt wird und für den vorliegenden Zweck fein gepulvert wurde. 10 g von diesem Gel in 20 ccm Wasser wurden bis zum soeben erkennbaren, dauernden Umschlag von Bromthymolblau mit 25 ccm n/10 KOH versetzt. Die Wasserstoffionenkonzentration nach 10 Minuten betrug dann in der das Gel umgebenden Lösung $10^{-6,4}$. Dieses Gel entfärbte nach einigen Minuten eine vierfach größere Menge Methylenblau als das unbehandelte Gel.

Aktivere Gele werden auch dann erhalten, wenn ein Gel in n/10 n NaOH eine Stunde lang behandelt wird. Danach wird kräftig ausgewaschen, bis das Waschwasser auf Lackmus eine neutrale Reaktion zeigt. Nach Trocknen des Gels bei 100—150° ist es für Adsorptionen zu verwenden.

Auch Gele, die durch Zersetzung von Wasserglas in schwächeren, verdünnten Säuren, wie z. B. Ameisensäure oder Essigsäure 1:10, gewonnen und dann gut ausgewaschen sind, zeigen starke Adsorptionskraft für Methylenblau aus wässerigen Lösungen. Immer ist eine wesentliche Vorbedingung für eine starke Adsorption von Farbstoff eine nicht zu geringe Hydroxylionenkonzentration an den Grenzflächen. Dies wird bei der Verwendung organischer Säuren zur Silikatzersetzung und bei nachherigem gründlichem Auswaschen des Gels mit Wasser wohl immer erreicht. Nach dem Trocknen liegen in diesem Falle daher aktive Gele vor.

Versuchsergebnisse, wie sie mit Methylenblaulösungen erzielt wurden, zeigten sich auch an Methylenviolett, Fuchsin und Malachitgrün.

Es erscheint zunächst schwierig, einzusehen, weshalb die Beladung der Oberfläche mit Hydroxylionen eine stärkere Adsorption zur Folge hat. Wenn man nämlich eine Affinität zwischen der Oberfläche des Gels mit seiner Säurenatur und dem Farbstoff mit seiner Basennatur als Grund für die Adsorption ansieht, so müßte durch Absättigung der Geloberfläche mit NaOH die Farbstoffadsorption geringer werden. Wenn aber tatsächlich die gegenteilige Wirkung eintritt, dann muß die bisherige Vorstellung über die Affinität der Kieselgelfläche zu den Farbstoffen unzureichend sein. Nun war schon gezeigt worden, daß an den Grenzflächen unmittelbar Alkali-Ionen gebunden werden und daß die Hydroxylionen erst eine äußere Schicht der Oberflächenbelegung darstellen. Berücksichtigt man ferner, daß die Farbstoffe aus ihren Lösungen durch Hydroxylionen als schwer lösliche Basen ausgefällt werden, so wird die stärkere Adsorptionswirkung der Gele an einer Hydroxylionenschicht verständlich, wenn

[8]) Graham, Liebigs Ann. **121**, 36 (1862). An dieses Darstellungsprinzip schließen sich später bis in die jüngste Zeit außerordentlich viel Patentansprüche an.

man eben den Vorgang der Adsorption auf die äußere Ionenschicht verlegt. Die einer Adsorption entgegenwirkende Diffusion der Farbstoffmoleküle in die umgebende Flüssigkeit wird durch die Schwerlöslichkeit der Farbstoffbasen gehemmt.

Das muß eine erhöhte Anlagerung des Farbstoffes an den Grenzflächen zur Folge haben. Ein Teil der organischen Moleküle bleibt als eigentlicher Farbstoff erhalten, da nicht alle Chlorionen, die mit dem Farbstoff in die Doppelschicht aufgenommen wurden, in die Lösung gehen. Deshalb verblassen die Grenzflächen nicht, wie es der Fall sein müßte, wenn der ganze Farbstoff zur freien Base umgebildet würde. Vielleicht bleibt auch die Farbstoffbase als gefärbte Form erhalten.

Wenn keine Hydroxylionen an den Grenzflächen und in der Lösung vorhanden sind, wird die Farbstoffadsorption durch die Festlegung der Chlorionen auf den Grenzflächenraum bedingt. Die Chlorionen als Bestandteil der Doppelschicht können nur schwer in die Außenlösung auswandern. Damit ist auch die freie Beweglichkeit des anderen Bestandteiles des Farbsalzes, des eigentlichen organischen Moleküls, ausgeschaltet, und es wird adsorbiert.

Die absolute Menge Farbstoff, die von je 1 g desselben Kieselgels adsorbiert wird, ist nicht immer gleich, sondern kann von der Verdünnung der Farbstofflösung abhängen. Das wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß die Ionendoppelschicht von den Elektrolyten abhängig ist, die aus den Gelen in die Lösung wandern. In einem kleinen, aber konzentrierten Volumen der Farblösung wird sich auch eine größere Elektrolytkonzentration einstellen als in stärker verdünnten, größeren Flüssigkeitsmengen. Damit aber wird die Ionendoppelschicht abhängig von der Flüssigkeitsmenge. Da aber von der Ionendoppelschicht die Adsorption des Farbstoffes gesteuert wird, wird auch die adsorbierte Farbstoffmenge von der Menge der Lösung bei gleichen Farbstoffmengen abhängen.

Natriumionen können ersetzt werden durch Wasserstoffionen, wie Kieselgel zeigt, das aus Siliciumäthylat durch Hydrolyse dargestellt und daher bestimmt frei von Alkalimetallen war. Diese Gele erreichen aber nicht die Aktivität der bisher behandelten. Der Grund liegt wohl darin, daß auf der Oberfläche weniger Ionen vorhanden sind oder vielleicht auch eine weniger günstige Kapillarstruktur, die geringere Aktivität bedingt.

Im übrigen wurde die Vorstellung, daß die starke Adsorption durch die Helmholtz'sche Doppelschicht bedingt wird, von uns auch an Aluminiumoxyden geprüft und bestätigt.

Zusammenfassung.

Das Verschwinden von Hydroxylionen aus schwach alkalischen, Kieselgel enthaltenden Lösungen bei Zugabe von Neutralsalzen sowie das Wiedererscheinen dieser Hydroxylionen beim Waschen des Gels spricht für die Belegung einer die Gelpartikel begrenzenden Doppelschicht mit Hydroxylionen. Diese Schicht wird durch Elektrolytzugabe zur Lösung zusammengedrängt, wie es die Anschauung von elektrisch geladenen Grenzschichten in dissoziierenden Flüssigkeiten verlangt.

Die Art der Abhängigkeit der Wasserstoffionen-Konzentration von der zugegebenen Alkalimenge in der das Gel umgebenden Lösung spricht für eine Chemosorption des Alkaliions an Kieselgeloberflächen.

Zur Erklärung der Verseifungskatalyse am Kieselgel ist die Annahme eines spezifischen Einflusses der Oberfläche nicht notwendig, weil im Kapillarsystem stets vorhandene Wasserstoff- oder Hydroxylionen zum Zustandekommen ausreichen.

Werden die Hydroxylionen auch nur zum geringen Teil durch die Anionen anorganischer starker Säuren ersetzt, so scheinen sich die oberflächenaktiven Eigenschaften des Kieselgels zu ändern, wie am Beispiel der Silberreduktion an den Gelgrenzflächen gezeigt wird.

Die Farbstoffadsorption aus Lösungen am Kieselgel kann durch das Vorhandensein der Ionendoppelschicht an den Gelgrenzflächen erklärt werden. Eine besondere Affinität des Farbstoffes zum Gel anzunehmen, ist dabei nicht notwendig.

* * *

Herrn Prof. Dr. P. A. Thiessen danke ich für sein Interesse bei der Durchführung und Diskussion der Arbeit; der deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung der Untersuchung.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Die Mizellenarten wässeriger Seifenlösungen.

Von Joachim Stauff (Berlin). (Eingegangen am 13. September 1939)

1. Einleitung.

Die besten Modellsubstanzen zur Untersuchung des Verhaltens von Mizellkolloiden in wässerigen Zerteilungen sind seit jeher die Seifen und ähnlich gebaute Stoffe gewesen. Einer ihrer wichtigsten Vorzüge ist ihre Fähigkeit, in Wasser in Ionen zu zerfallen. Dadurch ist es möglich gewesen, die weitläufigen experimentellen und theoretischen Erfahrungen der wässerigen Elektrolytlösungen auf sie anzuwenden. Es ist daher durchaus verständlich, daß die meisten Theorien der Konstitution von Seifenlösungen aus Ergebnissen elektrochemischer Untersuchungen gewonnen worden sind.

So ist die klassische Theorie der Seifenlösungen von Mc Bain[1]) im wesentlichen durch die Deutung der Konzentrationsabhängigkeit ihrer Leitfähigkeit auf dem Boden der klassischen Arrhenius'schen Elektrolyttheorie entstanden. Durch Kombination dieser Messungen mit Messung der Dampfdrucke kam Mc Bain zu der Ansicht, daß zwei verschiedene Mizellenarten in den Seifenlösungen vorhanden sein müssen, die er mit „Ionenmizelle" und „Neutralkolloid" bezeichnete. Erstere sollte durch Aggregation von Ionen, letztere durch Aggregation von undissoziierten Molekülen entstanden sein. Durch eine große Zahl experimenteller Untersuchungen haben Mc Bain und Mitarbeiter versucht, diese Anschauungen zu stützen, vor allem die Existenz der beiden verschiedenen Mizellenarten direkt nachzuweisen[2]).

Die Theorie von Mc Bain wie auch der Nachweis der beiden Mizellenarten wurde jedoch von Hartley[3]), zum Teil wegen der experimentellen Voraussetzungen, zum Teil wegen der Deutung der Ergebnisse stark angezweifelt. Er begründete daher eine neue Theorie der Seifenlösungen, die mit der Annahme nur einer einzigen Mizellenart auskommt. Während die Bildung der beiden Mizellenarten nach Mc Bain etwa in dem Gebiet einsetzt, in welchem die Leitfähigkeitskurve ein Minimum aufweist, sollen nach Hartley bereits bei viel geringeren Konzentrationen Mizellen auftreten. Die stärkste Stütze für diese Anschauungen besteht vor allem in den vielseitigen Erscheinungen, die bei der sogenannten „kritischen Konzentration" von Lottermoser und Püschel[4]) erstmalig beobachtet worden sind. Bei dieser Konzentration treten ganz plötzliche Veränderungen verschiedener Eigenschaften der Lösungen auf, die nur durch eine Aggregation der langkettigen Ionen nebst gleichzeitiger Assoziation der Gegenionen erklärt werden können. Ein weiterer Vorteil der Hartley'schen Theorie ist die Rolle, die den elektrostatischen Kräften zwischen den Ionen zugewiesen wird; diese Wechselwirkung ist in der Mc Bain'schen Theorie zum größten Teil unberücksichtigt geblieben. Daher kann Hartley die Ergebnisse von Mc Bain auch mit einer einzigen Mizellenart deuten.

Die aus den Paraffinkettenionen der Seifen sich zusammensetzende Mizelle soll nach Hartley[5]) kugelförmig sein; die zusammenhaftenden Paraffinketten bilden das als flüssig anzusehende Innere[6]), während die ionisierten Säure- oder Basenreste an der Mizelloberfläche mit dem Wasser in Berührung stehen und dem Gebilde eine gewisse Stabilität verleihen. Ein Teil der Ladungen ist durch assoziierte Gegenionen praktisch neutralisiert.

Da diese Mizelle einen Gleichgewichtszustand darstellen sollte, folgert Hartley, daß die Größe der Mizelle einen konstanten, von der Konzentration unabhängigen Wert haben müßte. Durch Diffusionsmengen konnten Hartley und Runnicles[7]) zeigen, daß im Gebiet zwischen der kritischen Konzentration und etwa dem Leitfähigkeitsminimum der Radius der Mizellen fast unverändert 25—27 Å, das sind etwa 4—5 Å mehr als die Länge des untersuchten Paraffinkettenions, beträgt.

Die Hartley'sche Theorie stellt somit im ganzen gesehen eine Ablösung der Mc Bain'schen Theorie dar, da sie imstande ist, alle elektro-

[1]) J. W. McBain und C. S. Salmon, J. Amer. chem. Soc. **42** (1920) 46; J. W. McBain, M. E. Laing und A. F. Titley, J. chem. Soc. London **115**, 1292 (1919).

[2]) McBain und Jenkins, J. chem. Soc. London **121**, 2325 (1922); McBain und Tsun Hsien Lin, J. Amer. chem. Soc. **53**, 59 (1931).

[3]) G. S. Hartley, Aqueous Solutions of Paraffin-Chain Salts (Paris 1937).

[4]) A. Lottermoser und F. Püschel, Kolloid-Z. **63**, 175 (1933).

[5]) G. S. Hartley, loc. cit.

[6]) Dies kann nach Hartley aus der Lösungsfähigkeit der Seifenlösungen für in Wasser unlösliche organische Substanzen geschlossen werden.

[7]) Hartley und Runnicles, Proc. Roy., London Ser. A. **168**, 420 (1938).

lytischen Erscheinungen gut in Einklang zu bringen.

Diese Anschauungen stehen aber in einem gewissen Gegensatz zu dem Verhalten der Seifenlösungen bei höheren Konzentrationen[8]) und zu Ergebnissen, die auf anderem als elektrochemischem Wege gewonnen wurden.

So wurde in verschiedentlichen Untersuchungen von Thiessen und Mitarbeitern[9]) festgestellt, daß bereits bei mittleren Konzentrationen größere anisodimensionale Teilchen auftreten. Thiessen[10]) schloß daraus, daß in den Lösungen verschieden große Teilchen vorhanden sind, deren Größe und Menge von Konzentration und Temperatur abhängig ist.

Das Auftreten größerer, anisodimensionaler Teilchen schloß auch Lawrence[11]) aus der Viskosität der konzentrierten Lösungen. Er nahm daher an, daß eine Art Sekundäraggregate aus den kugelförmigen Hartley'schen Mizellen gebildet werden, die eine langgestreckte Gestalt besitzen.

Durch Röntgenuntersuchungen von konzentrierten strömenden Seifenlösungen stellten Heß und Gundermann[12]) ebenfalls eine Strömungsanisotropie der Lösung fest; sie erklärten diese Erscheinung durch das Vorhandensein kristalliner blättchenförmiger Teilchen.

Dieser Widerspruch zu der Hartley'schen Theorie ist insofern bedeutsam, als diese auf dem alleinigen Vorhandensein einer kugelförmigen Mizellenart gleichbleibender Größe aufgebaut ist, denn nur dieser Zustand wird als (konzentrationsunabhängiges!) Minimum potentieller Energie angesehen. Die experimentellen Ergebnisse, die an den konzentrierteren Lösungen gewonnen worden sind, beweisen aber eindeutig, daß zum mindesten in ihnen andere Zustände maßgeblich sein müssen.

Hier erhob sich nun die Frage, ob sich dieser Gegensatz überbrücken läßt und ob zwischen den gegensätzlichen Eigenschaften nicht ein einfacher Zusammenhang besteht. Dabei kommen nur zwei Möglichkeiten in Frage:

1. Es gibt nur eine einzige Teilchenart mit immer gleichbleibender Struktur. Dann müßte aus der Kugel der niedrigen Konzentrationen durch stetige Veränderung der Größe und Gestalt das anisodimensionale Teilchen der höheren Konzentrationen entstehen.

2. Es gibt noch eine zweite Teilchenart, die eine andere Größe, Gestalt und Struktur hat als die Hartley'sche Teilchenart. Jene müßte im Gleichgewicht mit der letzteren stehen, und das Gleichgewicht müßte sich bei höheren Konzentrationen sehr zu ihren Gunsten verschieben.

In einer vorläufigen Mitteilung[13]) wurden die Ergebnisse von Röntgenuntersuchungen und der Messung von Keimbildungsgeschwindigkeiten an Na-Palmitatlösungen bei 75° von uns dahingehend gedeutet, daß in diesen Lösungen eine zweite, größere Teilchenart neben den Hartley-schen Mizellen vorhanden sein muß. Es wurde vorgeschlagen, diese Mizellenart mit „Großmizellen" und die Hartley'schen Mizellen mit „Kleinmizellen" zu bezeichnen. Die Großmizellen sollen aber nicht dem Mc Bain'schen „Neutralkolloid" identisch sein, da sie, wie in vorliegender Arbeit gezeigt werden soll, weder als ungeladen noch als kristallin anzusehen wären.

Inzwischen haben nun Heß, Philippoff und Kiessig[14]) ebenfalls Röntgenuntersuchungen an Na-Caprinat und Na-Dodezylsulfat neben Untersuchungen der Viskosität, der Dichte und des Brechungsindex veröffentlicht, durch die sie drei Lösungszustände dieser Stoffe festgestellt haben. Da sie unter dem ersten Lösungszustand die echte molekulare Lösung verstehen, stellen ihre Ergebnisse eine Bestätigung der Theorie der Groß- und Kleinmizellen dar.

In der vorliegenden Arbeit sollen nun die genaueren Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen an zwei verschiedenen Seifenlösungen, Na-Tetradezylsulfat und Na-Laurat, mitgeteilt werden.

2. Experimentelles.

Die Röntgenaufnahmen der Seifenlösungen wurden in einer heizbaren Röntgenkammer gemacht. Als Präparatenträger diente ein Kupferblock, der eine vertikale Bohrung zur Aufnahme eines Markröhrchens besaß und senkrecht dazu von Röntgenstrahlen durchleuchtet werden konnte. Der Kupferblock wurde mittels Umlaufthermostat durch fließendes Wasser auf der gewünschten Aufnahmetemperatur gehalten. Eine seitliche Bohrung diente zur Aufnahme eines

[8]) Ein grundlegend anderes Verhalten der Seifenlösungen glaubt Hartley erst in sehr hohen Konzentrationen erkennen zu können.

[9]) P. A. Thiessen und E. Triebel, Z. phys. Chem. Abt. A **156**, 309 (1931); P. A. Thiessen und R. Spychalski, Z. phys. Chem. Abt. A **156**, 435 (1931); P. A. Thiessen, Z. phys. Chem. Abt. A **156**, 457 (1931).

[10]) P. A. Thiessen in R. Zsigmondy, Kolloidchem. **2**, 167 (Leipzig 1927).

[11]) A. S. C. Lawrence, Trans. Faraday Soc. **31**, 189 (1935).

[12]) K. Heß und Gundermann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1800 (1937).

[13]) J. Stauff, Naturwiss. **27**, 213 (1939).

[14]) K. Heß, W. Philippoff, H. Kiessig, Kolloid-Z. **88**, 40 (1939).

Thermometers. Der Block konnte auf einer im hiesigen Institut entwickelten Laue-Kammer[15]) justiert werden.

Da es darauf ankam, die Intensitäten der Röntgeninterferenzen zu vermessen, wurde zwischen Präparat und Film ein NaCl-Einkristall mit einer 100-Ebene senkrecht zum Primärstrahl justiert. Dieser lieferte gleichzeitig mit dem Diagramm des Präparates ein Laue-Diagramm. Das besaß den Vorteil, daß man das Diagramm immer über ein und denselben Reflex des NaCl photometrieren konnte und damit auch die zu vermessenden Ringe immer an der gleichen Stelle traf.

Die Lösungen wurden durch Einwaage der betreffenden Substanz in die erforderliche Menge Wasser hergestellt und längere Zeit im zugeschmolzenen Glasrohr auf höhere Temperatur gebracht. Die sehr konzentrierten Lösungen wurden zum Teil tagelang getempert, bis sie vollständig homogen waren.

Zur Photometrierung wurde ein Zeiss'sches Registrierphotometer benutzt.

Es wurden nun von einer Reihe von Lösungen von Na-Tetradezylsulfat und von Na-Laurat Aufnahmen bei Zimmertemperatur und 75° C gemacht.

Bei Zmimertemperatur sind die Lösungen undurchsichtig trübe und enthalten die Substanz

Tabelle I.

Konz.	20°			75°	
	d_1 in ÅE.	d_2 in ÅE.	d_3 in ÅE.	d_1' in ÅE.	d_2' in ÅE.
Na-Tetradezylsulfat					
0,1 n	4,6	4,0	—	—	—
0,25 n	4,6	3,99	38,2	4,6	—
0,4 n	4,55	4,00	39,0	4,6	—
0,6 n	4,57	4,03	38,3	4,62	ca. 60—65
40 Proz.	4,53	3,95	38,5	4,58	55,0
60 Proz.	4,55	3,98	38,0	4,57	48,2
80 Proz.	4,57	3,98	38,1	4,59	42,4
100 Proz.	4,55	3,98	38,2	—	—
Mittel . .	4,56	3,98	38,3	4,59	
Na-Laurat					
0,2 n	—	4,05	—	—	—
0,4 n	4,73	4,05	29,5	4,57	—
0,6 n	4,72	4,03	30,0	4,58	ca. 40—42
1,0 n	4,70	4,05	29,5	4,55	39,0
35 Proz.	4,74	4,08	29,8	4,62	35,6
70 Proz.	4,73	4,04	29,7	4,58	32,0
100 Proz.	4,73	4,04	29,8	—	—
Mittel . .	4,73	4,04	29,8	4,58	

[15]) Nicht veröffentlicht.

in fein zerteilter auskristallisierter Form. Bei 75° sind die Lösungen jedoch vollkommen optisch klar und enthalten die Substanz, wie bekannt, in kolloider Zerteilung.

Von einigen Konzentrationen wurden auch Aufnahmen bei einem Filmabstand von 137,5 mm vorgenommen, normalerweise betrug der Filmabstand 23,3 mm.

Die Auswertung ließ sich am besten durch die Vermessung der Photometerkurven vornehmen. Die erhaltenen Abstände sind in der Tabelle I zusammengestellt.

3. Struktur der beugenden Substanz.

Die ersten Aufnahmen von Seifenlösungen wurden von Krishnamurti[16]) veröffentlicht, der bereits auf die große Ähnlichkeit der Diagramme mit denen der Paraffine in flüssigem Zustand hinwies. Heß und Gundermann[17]) untersuchten Lösungen von Na-Oleat und fanden die gleichen Ringe. Sie führten die Interferenz der Röntgenstrahlen auf in der Lösung vorhandene kristalline kolloide Teilchen zurück. In den von Heß, Philippoff und Kiessig[18]) veröffentlichten Untersuchungen wird die gleiche Entstehungsursache angenommen. Diese Ansicht wird mit der Schärfe der Interferenzringe begründet.

Da von Hartley[19]) jedoch die Mizellen der Seifenlösungen als flüssig und strukturlos angesehen werden, erschien es lohnend, diese Frage etwas eingehender zu untersuchen.

Eine Entscheidung sollte am besten durch den Vergleich der Diagramme der Seifenlösungen mit den Diagrammen von fester und von geschmolzener Seife gelingen. Die Seifen zersetzen sich jedoch zum Teil beim Schmelzen und sind daher nicht ohne weiteres zur Untersuchung geeignet. Es wurde daher der Vergleich mit einer strukturell sehr ähnlichen Substanz vorgenommen. Dabei ergab sich, daß das Diagramm der Palmitinsäure bei 75° C eine außerordentliche Ähnlichkeit mit den Diagrammen der Seifenlösungen zeigte. Dies kommt am besten in den Photometerkurven zum Ausdruck.

In der Fig. 1 sind die Photometerkurven der Seifenzerteilungen bei 20° und bei 75° mit einer Photometerkurve flüssiger Palmitinsäure verglichen. Die Kurven bei 20° entsprechen vollständig der festen kristallisierten Seife. Dies steht völlig im Einklang mit den Ergebnissen von

[16]) K. Krishnamurti, Indian J. Physics 3, 209, 307 (1928).
[17]) Heß und Gundermann, loc. cit.
[18]) Heß, Philippoff und Kiessig, loc. cit.
[19]) Hartley, loc. cit.

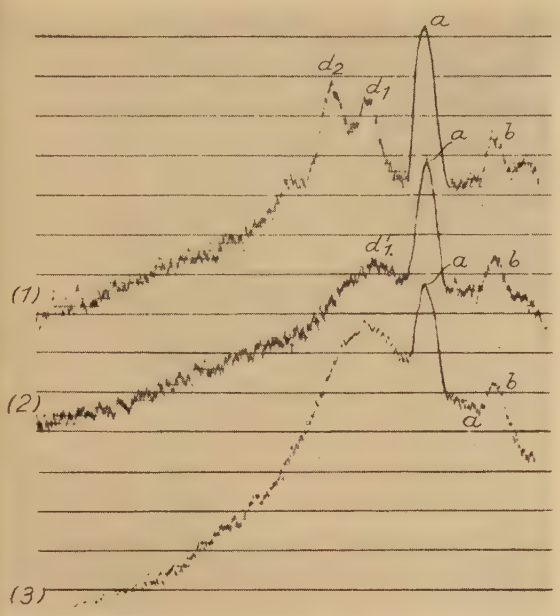


Fig. 1. Photometerkurven von 60proz. Na-Tetradezylsulfatlösungen bei 20° (1) und bei 75° (2) und von flüssiger Palmitinsäure bei 75° (3). d_1, d_2 und d_1' sind die Interferenzmaxima der untersuchten Substanzen, a und b rühren von der Testsubstanz NaCl her. Abstand Präparat—Film: 23,3 mm.

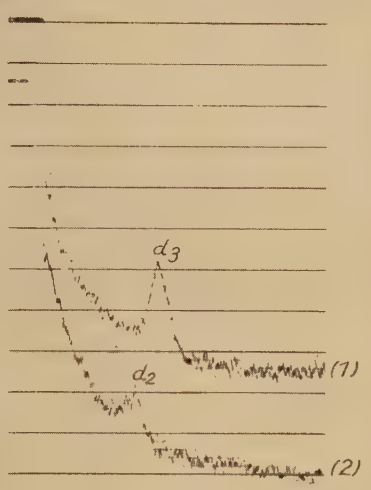


Fig. 2. Photometerkurven von 35proz. Na-Lauratlösungen bei 20° (1) und bei 75° (2). Abstand Präparat—Film: 137,5 mm.

Thiessen und Spychalski[20]), die bei der Röntgenuntersuchung von Gelfäden von Na-Palmitat und Na-Stearat feststellten, daß die Strukturelemente der festen Seife—Wasser-Gemische aus kristalliner wasserfreier Substanz bestehen.

Bei 75° [Kurve (2)] ist deutlich die Ähnlichkeit des Diagramms der Seifenlösung mit dem der flüssigen Fettsäure zu erkennen. Die Lage und Halbwertsbreite des Intensitätsmaximums ist in beiden Fällen fast gleich.

Durch die Untersuchungen von Stewart und Morrow[21]) über die Struktur von Flüssigkeiten mit langgestreckten Molekülen (Paraffine, langkettige Alkohole und Fettsäuren) ist bekannt, daß in gewissen Bereichen der Flüssigkeiten eine Parallellagerung der Moleküle vorhanden ist. Diese Lagerung ruft dann eine bestimmte Röntgeninterferenz hervor, die dem mittleren gegenseitigen seitlichen Abstand der Moleküle entspricht. Bemerkenswerterweise ist dieser etwa 4,6 Å betragende Abstand nahezu unabhängig von der Länge des Moleküls, auch von dem Vorhandensein oder Nichtvorhandensein einer Endgruppe.

Nicht die Paraffine, wohl aber die Alkohole und Fettsäuren geben noch eine Interferenz, die der Länge der Moleküle entspricht. Die Halbwertsbreite dieser Interferenz ist bei flüssigen Fettsäuren erheblich größer als bei den Seifenlösungen bei 75°. Nach der Intensitätskurve für flüssige Undezylsäure von Morrow[22]) ergibt sich eine Halbwertsbreite von etwa 1,5°, während der Wert für eine 35proz. Na-Lauratlösung bei 75° 0,6° und bei 20° 0,3° beträgt. Diese Werte wurden den Photometerkurven entnommen, die in Fig. 2 abgebildet sind. Die Halbwertsbreite der Lösung bei 75° liegt also eindeutig zwischen denen der flüssigen Fettsäure und der kristallisierten Substanz.

Die Moleküle scheinen daher in diesem Zustand in der Längsrichtung eine Ordnung in größeren Bereichen aufzuweisen, als es bei den flüssigen Fettsäuren der Fall ist. Die Ordnungsbereiche wären demnach anisodimensional.

Insgesamt ergibt sich nun folgendes Bild: Die Röntgeninterferenzen der Lösungen bei 75° werden von kolloiden Mizellen hervorgerufen, da die Lösungen optisch leer sind. Die Moleküle in den Mizellen sind, ähnlich wie bei den flüssigen

[20]) Thiessen und Spychalski, loc. cit.
[21]) G. W. Stewart und R. M. Morrow, Physical. Rev. **30**, 232 (1927).
[22]) R. M. Morrow, Physical. Rev. **31**, 12 (1928).

Fettsäuren mit ihren Paraffinketten parallel ausgerichtet. Der mittlere seitliche Abstand dieser Ketten ist der gleiche wie bei allen ähnlich gebauten Substanzen. Die Lagerung der Mizellenmoleküle in bezug auf ihre Längsrichtung weist jedoch einen höheren Ordnungszustand auf als bei den flüssigen Fettsäuren. Die Moleküle müssen hierbei nicht beliebig gegeneinander verschoben, sondern etwa in der auf Fig. 3 dargestellten Weise angeordnet sein. Dieser Zustand würde dem smektischen Zustand der kristallinflüssigen Phasen entsprechen. Die Struktur der Mizellen wäre daher als kristallin-flüssig anzusehen.

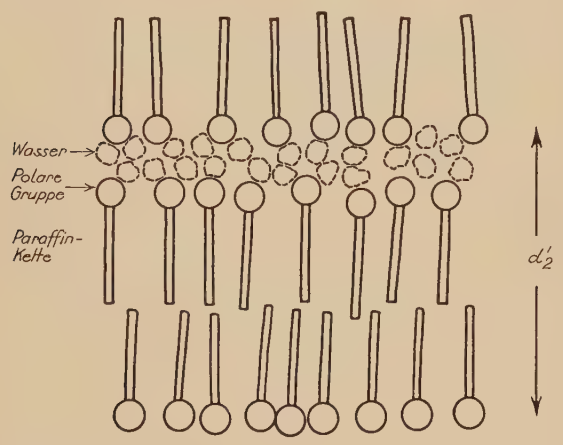


Fig. 3. Schematische Darstellung der Molekülanordnung in den Mizellen. d_2' entspricht den in der Tabelle I aufgeführten Abständen.

Die feste wasserfreie Seife ist bei 75° noch vollständig kristallin. Würde sie zu Mizellen zerteilt, so müßte ihre Struktur doch erhalten bleiben, da die Anzahl der Elementarzellen im Teilchen immer noch groß gegen die Oberfläche des Teilchens ist, wie weiter unten gezeigt werden soll. Rein thermodynamisch ist es daher nicht denkbar, daß ein aus fester wasserfreier Seife bestehendes Teilchen bei diesen Temperaturen nicht kristallin sein soll.

Das Vorliegen eines zum mindesten kristallinflüssigen Zustandes läßt schon allein deswegen vermuten, daß die Großmizelle aus wasserhaltiger Seifensubstanz besteht. Dafür spricht auch die Größe desjenigen Abstandes, der eigentlich der doppelten Moleküllänge entsprechen sollte[23]).

Aus der Tabelle I ist ersichtlich, daß die Abstände d_2' bei 75° mit abnehmender Konzentration stetig größer werden. Wenn man für das Na-Laurat-Molekül den Wert von 16,6 Å annimmt ($12 \cdot 1{,}27\,Å = 15{,}2 + 1{,}4\,Å$ für die NaO-Gruppe[24]), so beträgt die doppelte Kettenlänge 33,2 Å. Die Werte bei niederen Konzentrationen des Na-Laurats übersteigen aber diesen Abstand beträchtlich, wenn man von dem Wert für 70 Proz. absieht[25]). Für die Länge des Na-Tetradezylsulfatmoleküls sind keine Werte bekannt, doch dürften Abstände von 50—60 Å erheblich die doppelte Moleküllänge übersteigen. Diese Aufweitung des Gitters kann nur auf dem Eindringen von Wasser zwischen die polaren Schichten des Gitters beruhen, so wie es in der Fig. 3 schematisch dargestellt ist. Heß und Gundermann[26]) erklären die Größe dieser Abstände ebenfalls durch das Vorhandensein von Wasser.

Die Vergrößerung der Abstände mit abnehmender Konzentration der Lösung findet dann dadurch seine einfache Erklärung, daß mit steigendem Gesamtwassergehalt auch der Wassergehalt der polaren Schichten ansteigt. Da bei 75° auch bei den hochkonzentrierten Lösungen keine Interferenzen der kristallinen Substanz nachzuweisen sind, muß bei der hier vorliegenden Substanz ein Wassergehalt von 20 Proz. bereits genügen, um eine vollständig homogene hydratisierte Phase herzustellen. Das beweist, daß bei Gegenwart von mehr als 20 Proz. Wasser bei 75° der wasserfreie kristalline Körper nicht mehr thermodynamisch stabil sein kann. Die Mizellsubstanz besteht daher offenbar ebenfalls aus hydratisierten Seifenmolekülen.

Das steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Mc Bain und Mitarbeitern[27]), welche Phasendiagramme für die verschiedensten Seifen—Wasser-Systeme aufgestellt haben. Danach treten zwischen der „Isotropen Lösung" und der festen kristallisierten Seife mehrere hydratisierte Phasen auf. Das geht besonders aus den Dampfdruckmessungen von Seife—Wasser-Systemen hervor, die Vold und Ferguson[28]) sowie Vold und Vold[29]) durchgeführt haben. Das verschiedene thermodynamische Verhalten dieser Phasen muß nun irgendwie durch den verschiedenartigen Wassereinbau in das Seifengitter seine Begrün-

[23]) Die Seifen bilden im Kristallgitter Doppelmoleküle, die mit ihren polaren Gruppen aneinander stoßen. Vgl. dazu P. A. Thiessen und J. Stauff Z. physik. Chem. **176**, 397 (1936).

[24]) P. A. Thiessen und J. Stauff, loc. cit.

[25]) Die langen Ketten stehen anscheinend auch bei den hydratisierten Phasen in einem Winkel zur Basisfläche geneigt.

[26]) Heß und Gundermann, loc. cit.

[27]) J. W. McBain in Jerôme Alexander's Colloid Chemistry (New York 1926).

[28]) R. D. Vold und R. H. Ferguson, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2066 (1938).

dung finden. Dafür sind von Vold und Vold[29]) drei Möglichkeiten angegeben worden:

1. Die Wassermoleküle befinden sich zwischen den polaren Gruppen der Seifenmoleküle.

2. Sie füllen irgendwelche Fehlstellen im Gitter der kristallisierten Substanz aus.

3. Es gibt fibrilläre Systeme von Seifenkolloiden, die das Wasser an ihrer Oberfläche gebunden enthalten.

Nach den hier gefundenen Ergebnissen ist von diesen Möglichkeiten die zweite mit Sicherheit auszuschließen, denn die Struktur der Seife ist vollständig verändert gegenüber der festen Seife. In einem System mit Fehlstellen dürfte dagegen nur eine Linienverbreiterung der Interferenzen ohne Veränderung ihrer Lage auftreten. Auch müßte die Linienbreite bei verschiedenen Konzentrationen verschieden sein, was ebenfalls nicht zutrifft.

Die von Vold angegebene dritte Möglichkeit ist aber nur noch ein Sonderfall der anderen beiden, in welchem die Seife mit einer der beiden möglichen Strukturen noch fibrillar zerteilt ist. Es kommt somit eigentlich nur die erste Möglichkeit in Betracht, bei welcher das Wasser örtlich an die polaren Gruppen gebunden ist. Nur diese steht in Übereinstimmung mit den hier gefundenen Ergebnissen.

Diese Hydrattheorie steht im Einklang mit den Eigenschaften der festen Seifen. Diese bilden sogenannte Ionenschichtengitter, die durch diese Schichten bis zu hohen Temperaturen äußerst stabil sind, im Gegensatz zu den reine Molekülgitter bildenden Fettsäuren. Wird dieses Ionenschichtengitter durch Zwischenlagerung von Wassermolekülen aufgelockert, so werden die Gitterkräfte, die die hohe Stabilität verleihen, stark herabgesetzt. Das Gitter verhält sich dann ähnlich, wie ein entsprechendes Molekülgitter, wie z. B. der Fettsäure. Daher reicht die Wärmebewegung der Moleküle bei 75° bereits aus, um einen Zustand geringerer Ordnung hervorzurufen, der bei Abwesenheit von Wasser erst bei viel höheren Temperaturen auftritt.

4. Nachweis der Großmizellen.

Zur Entscheidung der Frage, ob die Röntgeninterferenzen liefernden kolloiden Teilchen durch Vergrößerung der Hartley'schen Mizellen oder von einer anderen größeren Teilchenart hervorgerufen werden, wurde folgendermaßen vorgegangen.

[29]) R. D. Vold und M. J. Vold, J. Amer. chem. Soc. **61**,37 (1939).

Von den Aufnahmen verschiedenster Konzentrationen wurden die Intensitäten im Vergleich zu der Intensitätsmarke des NaCl vermessen. Die sich daraus ergebende Intensität wurde in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen, wie in den Fig. 4 und 5 zu sehen ist.

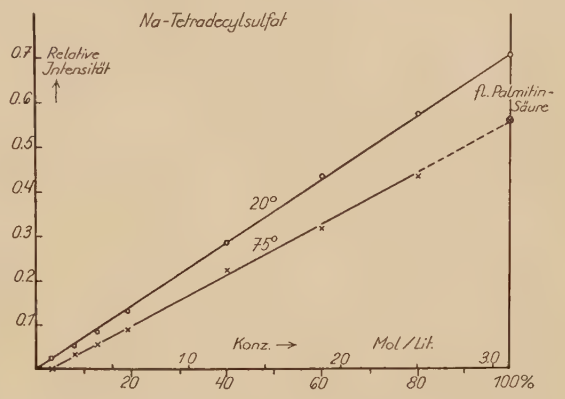


Fig. 4. Abhängigkeit der Intensität des Reflexes d_1 und d_1' von der Konzentration des Na-Tetradezylsulfats. Die mit 20° bezeichnete Kurve entspricht d_1, die mit 75° bezeichnete d_1'.

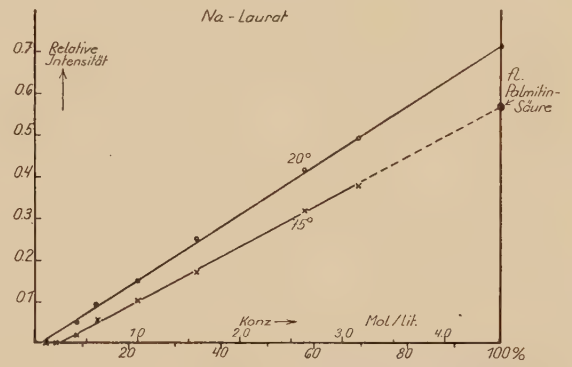


Fig. 5. Abhängigkeit der Intensität des Reflexes d_1 und d_1' von der Konzentration des Na-Laurats.

Ganz allgemein ist die Intensität der abgebeugten Röntgenstrahlen immer proportional der Menge der durchstrahlten Substanz. Bei einer Zerteilung einer nahezu unlöslichen Substanz in Wasser sollte eine Proportionalität der Intensität und der Menge der zerteilten Substanz zu erwarten sein.

Die molekulare Löslichkeit von Tetradezylsulfat beträgt bei 20° etwa 0,003 Mol/Liter, d. i. etwa 0,1 Proz.; von Na-Laurat 0,025 Mol/Liter, d. i. etwa 0,6 Proz. Diese Größen liegen bereits außerhalb der Meßgenauigkeit der Intensitätsmessungen und können vernachlässigt werden. Bei 75° beträgt die molekulare Löslichkeit des Na-Tetradezylsulfats etwa 0,0031 und die des Na-

Laurats etwa 0,029 Mol/Liter, wie von uns anderweitig[30]) festgestellt werden konnte[31]). Wegen dieses geringen Unterschiedes kann auch die molekulare Löslichkeit bei 75° vernachlässigt werden.

Wie die Darstellungen der Fig. 4 und 5 zeigen, ergibt sich eine direkte Proportionalität zwischen Intensität und Konzentration nur bei den bei Zimmertemperatur erhaltenen Aufnahmen. Die Gerade geht beim Tetradezylsulfat durch den Nullpunkt und trifft bei 100 Proz. die Intensität der festen Substanz. Beim Na-Laurat ist allerdings schon deutlich der Einfluß der wesentlich höheren Löslichkeit zu erkennen.

Anders ist es bei den Aufnahmen bei 75°. Es wird zwar auch eine Gerade erhalten, diese Gerade geht aber nicht durch den Nullpunkt, sondern schneidet die Abszisse. Unterhalb des Schnittpunktes sind Röntgeninterferenzen auch durch sehr lange Belichtungszeiten nicht mehr nachweisbar. Bemerkenswert ist weiterhin, daß diese Gerade bei 100 Proz. auf die Intensität der flüssigen Palmitinsäure trifft. Ein Beweis dafür, daß das Streuvermögen für Röntgenstrahlen bei Tetradezylsulfat, Laurat und Palmitinsäure bei 75° sich sehr wenig voneinander unterscheidet, und auch der Ordnungszustand in bezug auf die seitlichen Abstände aller drei Substanzen fast gleich ist.

Das Verschwinden der Röntgeninterferenzen bei einer bestimmten Konzentration kann daher nicht auf das unzureichende Auflösungsvermögen der Röntgenmethode zurückgeführt werden. Denn die Interferenzen des Tetradezylsulfats und des Laurats verschwinden bei ganz verschiedenen Konzentrationen, obwohl sie das gleiche Streuvermögen besitzen. Die Diagramme des Na-Kapronats sowie des Dodezylsulfats verschwinden nach Heß, Philippoff und Kiessig[32]) bei etwa 22 bis 25 Proz., wobei nicht anzunehmen ist, daß sich das Streuvermögen dieser Substanzen wesentlich von dem der unseren unterscheidet. Die Ursache des Verschwindens der Interferenzen bei einer bestimmten, für jede Substanz charakteristischen Konzentration kann daher nur in dem Verschwinden der betreffenden beugenden Substanz zu suchen sein.

Hieraus ergibt sich nun die Beantwortung der eingangs gestellten Frage, ob die Röntgeninterferenzen liefernden Teilchen mit den Hartleyschen Mizellen identisch sind bzw. durch allmähliche Vergrößerung daraus entstanden sind, oder ob es sich um eine andere Teilchenart handelt.

Im erstgenannten Falle müßte die Intensitätskonzentrationsgerade bei 75° die Abszisse etwa bei der kritischen Konzentration der betreffenden Substanz schneiden, d. h. wegen des geringen Unterschieds zwischen molekularer Löslichkeit und kritischer Konzentration (s. o.) denselben Schnittpunkt wie die Intensitätsgerade bei 20° besitzen. Da das nicht zutrifft, muß angenommen werden, daß es sich hierbei um eine von der Hartley'schen Mizelle verschiedene Teilchenart handelt. Es wurde daher bereits vorgeschlagen[33]), diese Teilchenart mit Großmizellen und die von Hartley beobachteten mit Kleinmizellen zu bezeichnen.

Die verschiedene Größe der beiden Teilchenarten ergibt sich aus folgendem. Hartley und Runnicles[34]) konnten durch Diffusionsmessungen den Radius der Mizellen oberhalb der kritischen Konzentration bis etwa zum L.F.-Minimum feststellen. Sie erhielten Werte von etwa 25 bis 27 Å und beobachteten dabei, daß sich dieser Radius praktisch nicht mit der Konzentration ändert. Es werden bei den Röntgenaufnahmen je nach Substanz und Konzentration noch Identitätsperioden von etwa 40 bis 60 Å beobachtet. Derartige Perioden können jedoch nur dann auftreten, wenn in einem Teilchen mehrere Netzebenen vorhanden sind, die diesen Abstand besitzen. Das heißt der Teilchendurchmesser muß mindestens ein Vielfaches dieses Abstandes betragen. Daraus folgt, daß diese Großmizellen einen erheblich größeren Durchmesser aufweisen müssen, als die von Hartley vermessenen Kleinmizellen, und schon aus diesem Grunde nicht mit jenen identisch sein können.

Die genaue Festlegung der Konzentrationen, bei denen zum ersten Male Großmizellen gebildet werden, ist besser als durch visuelle Entscheidung über das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein einer Interferenz durch die Extrapolation der Intensitäts-Konzentrations-Kurve möglich. Durch Auszählung und Mitteilung der einzelnen Zacken der Photometerkurve kann das Intensitätsmaximum auch bei schwachen Intensitäten mit einer Genauigkeit von etwa 10 bis 20 Proz. vermessen werden. Die Werte der niedrigen Kon-

[30]) J. Stauff, Z. physik. Chem. A.

[31]) Diese Tatsache entkräftet den Einwand, den Heß, Philippoff und Kiessig (loc. cit.) gegen den Vergleich von Seifensystemen bei 20 und 75° erhoben, da hierbei verschiedene Löslichkeit vorliegen soll. Der geringe Unterschied der Löslichkeit fällt aber nicht ins Gewicht.

[32]) Heß, Philippoff und Kiessig, loc. cit.

[33]) J. Stauff, loc. cit.

[34]) G. S. Hartley und Runnicles, loc. cit.

zentrationen sind daher verhältnismäßig zuverlässig.

3. Folgerungen aus den Ergebnissen.

Die Annahme des Vorhandenseins von Klein- und Großmizellen in den Seifenlösungen wurde nicht nur auf Grund von Röntgenaufnahmen, sondern auch aus dem Verlauf der Kurve der Keimbildungsgeschwindigkeit mit der Konzentration geschlossen[35]), wie in einer vorläufigen Mitteilung bereits dargelegt werden konnte. Inzwischen wurde diese Theorie auch durch die Untersuchungen von Heß, Philippoff und Kiessig[36]) bestätigt, die im Falle der Röntgenuntersuchungen qualitativ die gleichen Ergebnisse erhielten und diese Ergebnisse noch durch Viskositäts- und Dichtemessungen stützen konnten. In der Deutung der Ergebnisse besteht allerdings darin eine Abweichung, daß die genannten Autoren den Großmizellen kristalline Struktur zuschreiben und das Konzentrationsgebiet der Kleinmizellen als einen Zwischenzustand ansehen.

Nach einer Beobachtung von Philippoff und Kiessig[37]) geben auch Benzol enthaltende Seifenlösungen Röntgeninterferenzen. Der Einbau von Benzol in die Mizellen soll zwischen den aneinanderstoßenden CH_3-Gruppen der Paraffinketten erfolgen, was aus der Vergrößerung der Abstände d_2' geschlossen wird. Das Auftreten von Röntgeninterferenzen auch in diesem Falle wird als ein Beweis für die kristalline Struktur der Mizellen überhaupt angesehen.

Eine solche Annahme ist jedoch durch nichts begründet. Die Verbreiterung der Interferenzringe der Seifenlösungen gegenüber der festen Seife kann nicht ausschließlich auf die kolloide Zerteilung der kristallinen Seifensubstanz zurückgeführt werden. Das ergibt sich aus folgendem:

1. Wenn die Mizelle aus kristalliner kolloidzerteilter Substanz bestünde, könnte bei einer starken Änderung der Halbwertsbreite der Röntgeninterferenzen Koinzidenz der Ringe eintreten. Der dabei entstehende neue Ring müßte dann zwischen den beiden Ringen der grobkristallinen Substanz liegen. Dies ist nicht der Fall, wie aus dem Vergleich von d_1 und d_2 mit d_1' hervorgeht (vgl. Tabelle I).

2. Die Halbwertsbreite der Röntgeninterferenz erreicht immer dann ihren größten Wert, wenn die Substanz in flüssiger Form vorliegt; die Werte weniger stark zerteilter kristalliner Formen müssen demnach immer kleiner sein. Die Diagramme der Seifenlösungen bei 75° haben jedoch praktisch die gleiche Halbwertsbreite wie flüssige Palmitinsäure.

Die Struktur der Großmizellen dürfte wohl nach den oben mitgeteilten Ergebnissen mit Sicherheit als kristallinflüssig anzusehen sein.

Das Gebiet der Kleinmizellen ist jedoch von Hartley[38]) und anderen Autoren derart genau untersucht und als ein in jeder Hinsicht definierter Zustand hingestellt worden, daß an der Existenz der Kleinmizelle sowie an ihrem speziellen Verhalten kaum ein Zweifel möglich sein dürfte.

Neuerdings hat auch Mc Bain[39]) in Anerkennung der Ergebnisse der kritischen Konzentration der Mizellbildung seine Ergebnisse der Messung des osmotischen Druckes der Seifenlösungen überprüft. Er findet auch hierbei seine Theorie, daß grundsätzlich zwei Mizellarten in den Lösungen vorhanden sein müssen, bestätigt. Auch das steht in prinzipieller Übereinstimmung mit den hier entwickelten Anschauungen. Nur die Annahme, daß die eine Mizellenart, die Mc Bain als Neutralkolloid bezeichnet, praktisch keinerlei Ladungen tragen soll, kann nicht zutreffen. Die Gründe dafür sind folgende:

Die Kleinmizellen tragen in ihrer Oberfläche Ladungen, deren Abstand nach Hartley[40]) durch den Molekülabstand gegeben ist und durchschnittlich etwa 5 Å beträgt. Diese Ladungen sind durch Dissoziation der polaren Gruppen der Seifenmoleküle entstanden und werden in einem von der Konzentration abhängigen Grade durch assoziierte Gegenionen neutralisiert[41]). Nach unseren Ergebnissen beträgt der Abstand zweier Moleküle in den Großmizellen etwa 4,5 Å, ist also praktisch gleich dem Abstand in den Kleinmizellen.

Es besteht nun keine Ursache zu der Annahme, daß sich das Seifenmolekül in der Oberfläche der Großmizelle grundsätzlich anders verhält als in der Oberfläche der Kleinmizelle. Die Möglichkeit der Ionenbildung ist in beiden Fällen vorhanden, wenn auch sicherlich Unterschiede im Grad der Assoziation der Gegenionen und in der Art der Ausbildung der umgebenden Ionenwolke bestehen werden. Die Großmizelle kann daher bestimmt nicht als ungeladen angesehen werden

[35]) J. Stauff, loc. cit.
[36]) Heß, Philippoff und Kiessig, loc. cit.
[37]) Philippoff und Kiessig, Naturwiss. **27**, 593 (1939).
[38]) G. S. Hartley, loc. cit.
[39]) J. W. McBain, J. physik. Chem. **43**, 458 (1939).
[40]) G. S. Hartley, loc. cit.
[41]) Die Assoziation ist eine rein elektrostatische, wie G. Schmid und E. Larsen, Z. Elektrochem. **44**, 651 (1938) durch Hochfrequenzleitfähigkeitsmessungen zeigen konnten!

und hat deswegen mit dem Mc Bain'schen Neutralkolloid nichts gemein. Der Unterschied der beiden Mizellenarten besteht nur in der Größe und in der Struktur und nicht in den elektrischen Eigenschaften.

Aus der Struktur der Großmizellen ergibt sich jedoch die Erklärung des osmotischen Verhaltens der Lösungen in bezug auf die Ergebnisse von Mc Bain und Salmon[42]). Im Innern dieser Mizelle müssen wegen der Ausbildung von Schichtebenen (vgl. Fig. 3) größere Mengen der Gegenionen eingebaut werden, d. h. der größte Teil des Mizellinneren besteht aus neutraler Substanz.

Wenn nun Mc Bain aus seinen Messungen den Schluß zieht, daß in den Lösungen ein Teil der Substanz osmotisch und auch elektrisch unwirksam sein muß, so braucht dieser Teil nicht eine besondere Art ungeladener kolloider Teilchen zu bilden, deren Existenz nicht gerechtfertigt ist. Bei der Bildung der Großmizellen wird ein Teil der Substanz ebenfalls osmotisch und elektrisch dadurch unwirksam, daß sich im Mizellinneren undissoziierte Moleküle ansammeln.

Die Großmizellen können nicht neben den Kleinmizellen, aus den einfach gelösten Ionen entstehen, sondern müssen aus den Kleinmizellen durch Aggregation entstanden sein und mit diesen in einem echten Gleichgewicht stehen. Für diese Annahme spricht die Art der Bildung der Großmizellen, welche nicht bei einer ganz bestimmten Konzentration, sondern in einem ziemlich weiten Konzentrationsgebiet vor sich geht. Andernfalls müßte ähnlich wie bei der Bildung der Kleinmizellen eine kritische Konzentration existieren, bei der sich die Eigenschaften der Lösungen sprunghaft ändern. Die Mc Bain'schen Anschauungen können jedoch auch nicht zutreffen, wonach die beiden Mizellenarten in einem weiten Konzentrationsbereich nebeneinander in einer vergleichbaren Menge existieren sollen. Die Intensitäts-Konzentrations-Kurven zeigen nämlich deutlich, daß der Anteil der Kleinmizellen mit wachsender Konzentration sehr schnell abnimmt, so daß bei höheren Konzentrationen fast nur Großmizellen vorhanden sein müssen.

Die Großmizellen müssen nun auch diejenigen Teilchen sein, auf die das Auftreten der Strömungsdoppelbrechung zurückzuführen ist; ihre Gestalt wäre demnach anisodimensional. Damit ist der Widerspruch der Hartley'schen Theorie mit den Ergebnissen von Thiessen und Mitarbeitern sowie von Lawrence und auch Heß und Gundermann geklärt (vgl. oben).

[42]) J. W. McBain und C. S. Salmon, loc. cit.

Schließlich ist noch bemerkenswert, daß die Bildung der Großmizellen immer in dem Gebiet einsetzt, in welchem auch das Minimum der Leitfähigkeitskurve zu finden ist. Diese Tatsache ist geeignet, den Wiederanstieg der Leitfähigkeitskurve durch die Bildung der Großmizellen zu deuten.

Wie bereits erwähnt, verschwindet dabei eine Anzahl Ionen der Lösung durch Neutralisation im Mizellinneren. Dadurch verringert sich einerseits die Konzentration der Gegenionen und anderseits die Zahl der Mizellen, d. h. die Mizellkonzentration. Nach den Erfahrungen der modernen Elektrolyttheorien muß ein derartiger Vorgang immer eine Erhöhung des Aktivitätskoeffizienten bedingen, ganz gleich, wodurch er im einzelnen modifiziert sein mag. Diese Erhöhung bedingt in jedem Falle aber eine Erhöhung der Äquivalentleitfähigkeit. In diese geht die Konzentrationsverminderung bei der Großmizellbildung nicht ein, weil sie immer auf die Gesamtkonzentration bezogen wird.

Zusammenfassung.

Zusammenfassend ergibt sich aus den vorangegangenen Ausführungen folgendes:

1. Es konnte durch die Auswertung von Röntgenaufnahmen verschiedener Seifenlösungen festgestellt werden, daß beim Na-Tetradezylsulfat bei 0,1 n und bei Na-Laurat bei 0,2 bis 0,25 n größere kolloide Teilchen auftreten. Diese Teilchen werden zum Unterschied von den unterhalb der genannten Konzentrationen vorhandenen kleineren kolloiden Aggregaten als Großmizellen bezeichnet.

2. Die Struktur der Großmizellen wurde als kristallinflüssig festgestellt, wobei die Substanz dieser Mizellen aus einem System Seife—Wasser besteht. Das Wasser befindet sich nach den Ergebnissen der Röntgenuntersuchungen zwischen den polaren Gruppen der Seifenmoleküle.

3. Aus diesen Ergebnissen lassen sich die Widersprüche überbrücken, die zwischen den Ergebnissen und der Theorie von Hartley einerseits und Mc Bain, Thiessen und anderen Autoren anderseits bestehen.

Hinsichtlich des Ladungszustandes gibt es nur eine Mizellenart im Sinne Hartley's. Hinsichtlich der Größe, Gestalt und Raumerfüllung im Sinne Zsigmondy's existieren jedoch zwei verschiedene Arten von Mizellen.

4. Die Bildung von Großmizellen vermag außerdem das Minimum der Leitfähigkeitskurven

der Seifenlösungen sowie auch deren osmotisches Verhalten befriedigend zu deuten.

* * *

Herrn Prof. Dr. P. A. Thiessen bin ich für die Unterstützung der Arbeit sowie für anregende Diskussionen zu bestem Dank verpflichtet. Ebenso danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Apparaten und der Firma Henckel & Cie. für die Überlassung von Präparaten.

Aus dem Zoologischen Institut der Universität Gießen.

Einige Unterrichtsversuche zur Doppelbrechung der Elastinfasern.

Von W. J. Schmidt (Gießen). (Eingegangen im August 1939)

Wie man seit den Untersuchungen von W. Müller[1]), G. Valentin[2]), V. von Ebner[3]), Th. W. Engelmann[4]) weiß, sind die durch kautschukähnliches Verhalten ausgezeichneten elastischen Fasern des Bindegewebes im natürlichen Zustande gar nicht oder höchstens sehr schwach positiv doppelbrechend, während sie durch Entquellung (Trocknen oder Behandlung mit Alkohol) schwache, durch Dehnung aber kräftige Doppelbrechung erhalten (positiv einachsig mit der optischen Achse parallel zur Faserlänge). Der feinbauliche Vorgang, der sich bei der Verlängerung der elastischen Faser abspielt, ist nach H. Kolpak's[5]) röntgenographischen Untersuchungen am Nackenband — das als ein Bündel annähernd parallel verlaufender, durch spärliches kollagenes Bindegewebe zusammengehaltener Elastinfasern betrachtet werden kann — so zu deuten: Im ungedehnten Zustande (Andeutung eines Vierpunktdiagramms) sind Hauptvalenzkettenkomplexe (Praemicelle) vorhanden, die fast völlig regellos liegen mit geringer Bevorzugung der Faserachse. Bei Dehnung bis 75 Proz. der ursprünglichen Länge werden die Praemicelle parallelisiert (Auftreten eines Faserdiagramms), bei Dehnung bis 170 Proz. (Auftreten neuer Interferenzen beim Durchstrahlen parallel der Faserachse) entfalten sich die Hauptvalenzketten (ähnlich wie beim Übergang von α- in β-Keratin), und es kommt zur Entstehung von Micellstruktur, d. h. raumgittermäßig geordneter submikroskopischer Bereiche. Bei Entquellung in ungedehntem Zustande tritt eine gewisse Regelung der Hauptvalenzkettenkomplexe nach der Faserachse ein, in gedehntem aber eine Regelung nach den dazu senkrechten Achsen.

Kolpak stellt die bei Dehnung erscheinende Doppelbrechung zu der feinbaulichen Änderung derart in Beziehung: die schwache Doppelbrechung des feuchten ungedehnten Elastins rührt von dem geringen, bereits jetzt gerichteten Anteil her; bei geringer Dehnung tritt als Folge der Ordnung der Praemicelle Stäbchendoppelbrechung auf und bei hohen Dehnungsgraden als Ausdruck der entstandenen Micellstruktur Eigendoppelbrechung. Eine nähere Beurteilung dieser Verhältnisse freilich würde Imbibitionsversuche an Elastinfasern verschiedenen Dehnungsgrades voraussetzen, die bisher noch nicht vorliegen. Es müßte, wenn im Beginn der Dehnung nur Stäbchendoppelbrechung vorläge, diese durch Imbibition mit einer Flüssigkeit von der Brechzahl des Objektes sich völlig beseitigen lassen. Ferner aber ist zu beachten, daß zusätzlicher Zug nach erfolgter Ausbildung des Micellgefüges echte Spannungsdoppelbrechung erzeugen dürfte als optische Begleiterscheinung der Beanspruchung der Valenzbindungen in den völlig entfalteten Fadenmolekeln.

Weiter entdeckte von Ebner[6]), daß alkoholbehandelte und dadurch doppelbrechend gewordene Elastinfasern — gleich den kollagenen — das Vorzeichen der Doppelbrechung durch Be-

[1]) W. Müller, Beiträge zur Molekularstruktur thierischer Gewebe. Z. rat. Med. (3) **10**, 173 (1861).

[2]) G. Valentin, Die Untersuchung der Pflanzen- und der Thiergewebe in polarisirtem Lichte (Leipzig 1861).

[3]) V. von Ebner, Untersuchungen über die Ursachen der Anisotropie organisirter Substanzen (Leipzig 1882).

[4]) Th. W. Engelmann, Zur Theorie der Contractilität. Sitzgsber. Akad. Wiss. Berlin, 694 (1906).

[5]) H. Kolpak, Röntgenstrukturuntersuchungen über elastisches Gewebe unter besonderer Berücksichtigung der Dehnung und Entquellung. Kolloid-Z. **73**, 129 (1935).

[6]) V. v. Ebner, Über eine optische Reaktion der Bindesubstanzen auf Phenole. Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. **103**, Abt. 3, 162 (1894).

handlung mit Phenolen insbesondere flüssiger Karbolsäure umkehren („Phenolreaktion"), eine Erscheinung, die als eine freilich sehr lockere, nämlich durch einfaches Auswaschen wieder rückgängig zu machende Verbindung der betreffenden Substanz mit dem Elastin, als topochemische Reaktion, aufzufassen ist. Wie ich später feststellte [W. J. Schmidt[7])], geht diese Reaktion mit Karbolsäure durch anormale Polarisationsfarben vor sich. Der Schluß freilich, den ich damals (loc. cit., S. 329) daraus zog, daß nämlich die Umkehr der Doppelbrechung das Zusammenwirken von positiver Formdoppelbrechung und negativer Eigendoppelbrechung beweise (Aufheben von positiver Formdoppelbrechung durch eine Flüssigkeit geeigneter Brechzahl), ist nicht bündig; denn die anormalen Polarisationsfarben werden auch dann eintreten müssen, wenn zwei Eigendoppelbrechungen entgegengesetzten Vorzeichens und verschiedener Dispersion, hier die Doppelbrechung des noch unveränderten positiven und des bereits durch die Phenolwirkung negativ gewordenen Elastins sich überlagern; auch dann kann die Kompensation nicht für alle Farben des Spektrums gleichzeitig auftreten — was eben der allgemeine Grund für das Erscheinen anormaler Polarisationsfarben bei Überlagerungen zweier Doppelbrechungen entgegengesetzten Vorzeichens ist. Die Bezugnahme, die Kolpak (loc. cit., S. 136) auf meine damaligen Angaben nimmt, ist also nicht mehr gerechtfertigt. Vielmehr wird man für Elastin nach den bisherigen ausgedehnten Erfahrungen an anderen Proteinfasern positive Eigendoppelbrechung der Fadenmolekeln bzw. Micelle annehmen dürfen. Zu experimenteller Sicherstellung dieser Auffassung freilich wären Imbibitionsversuche mit Flüssigkeiten, die nur gemäß ihrer Brechzahl wirken, erforderlich.

Schließlich bleibt zu erwähnen, daß H. Ambronn[8]) elastische Fasern nach Behandlung mit Goldchlorid und Reduktion im Licht starken Dichroismus annehmen sah. Ich habe neuestens solche Versuche in folgender Weise wiederholt: Ein Streifen des frischen Nackenbandes vom Rind wurde einen Tag lang in 1 proz. Goldchloridlösung gelegt, dann mit Fließpapier abgetupft und, im Dehnungsapparat verlängert, völlig trocknen lassen. Davon abgespaltene Faserbündel räucherte ich dann mit Hydrazinhydratdämpfen (Halten des Objektes über eine geöffnete Flasche mit dieser Substanz). Eingebettet in Kanadabalsam erschienen solche Fasern parallel der Schwingungsrichtung des allein eingeschalteten Polarisators bläulich, senkrecht dazu weinrot, so wie es auch bei anderen Fasern der Fall ist. An einzelnen Stellen trat Umkehr des optischen Charakters infolge der Goldbehandlung ein: die Elastinfasern wirkten jetzt, mit einer Gipsplatte Rot I geprüft, negativ in bezug auf die Länge, ein Verhalten, das auch von anderen mit Gold dichroitisch gefärbten Fasern bekannt geworden ist. Versuche, Elastinfasern mittels Kongorot oder Methylenblau dichroitisch zu färben, blieben, wie ich bereits früher[9]) mitgeteilt habe, am frischen, ungedehnten oder gedehnten und auch an alkoholbehandeltem Material ergebnislos. Es wäre nicht ohne Bedeutung zu prüfen, ob im gedehnten Zustand dichroitisch gemachte Fasern beim Quellen mit der Entspannung den Dichroismus verlieren und ihn bei der Dehnung wieder erhalten.

Merkwürdigerweise sind die Doppelbrechungserscheinungen der Elastinfasern beim Entquellen oder Dehnen bisher niemals bildlich festgehalten worden. Es mag daher nicht unerwünscht sein, im folgenden zu schildern, wie man zur Demonstration geeignete Präparate erhält, und wenn deren Aussehen an einigen Mikrophotogrammen eindringlicher erläutert wird, als bloße Beschreibung es vermöchte.

Das Nackenband des Rindes wird in 10proz. Formol fixiert, was seine elastischen und optischen Eigenschaften nicht merklich ändert; in dieser Flüssigkeit kann es auch beliebig lange für die Verarbeitung aufgehoben werden. Von so behandeltem Material lassen sich in feuchtem Zustande leicht mit dem Rasiermesser genügend dünne Längsschnitte herstellen. Sie werden zunächst im Wasser untersucht. Im gewöhnlichen Licht (Fig. 1a) bieten sich die Elastinfasern als breite, fast gestreckte, stark lichtbrechende Gebilde dar, die von gewellten längs verlaufenden kollagenen Fasern getrennt werden.[10]) Zwischen gekreuzten Nikols (Fig. 1b) bleiben an dem in Diagonallage gebrachten Präparat selbst bei starker Beleuchtung die Elastinfasern vollkommen dunkel. Ihre Anordnung verrät sich

[7]) W. J. Schmidt, Die Bausteine des Tierkörpers in polarisiertem Lichte (Bonn 1924).

[8]) H. Ambronn, Über Pleochroismus pflanzlicher und thierischer Fasern, die mit Silber- und Goldsalzen gefärbt sind. Ber. Ges. Wiss. Leipzig, Math.-phys. Kl. **48**, 613 (1896).

[9]) Siehe Fußnote [7]).

[10]) Nähres über das gegenseitige Verhalten von kollagenen und elastischen Fasern im Nackenband vgl. bei E. Th. Nauek, Die funktionellen Beziehungen zwischen kollagenen Fibrillen und elastischen Fasern. Morph. Jahrb. **70**, 421 (1932).

a b

Fig. 1. Längsschnitt durch das formolfixierte Nackenband des Rindes in Wasser: a = in gewöhnlichem Licht, b = zwischen gekreuzten Nikols. 370:1.

a b

Fig. 2. Längsschnitt durch das formolfixierte Nackenband des Rindes nach Entquellung in Alkohol, Balsampräparat: a = in gewöhnlichem Licht, b = zwischen gekreuzten Nikols. 370:1.

nur dadurch, daß sie seitlich hell eingefaßt werden von den kollagenen Fasern, die gemäß ihrer wechselnden Verlaufsrichtung bei Prüfung mit der Gipsplatte Rot I teils in Additions-, teils in Subtraktionsfarbe, teils neutral erscheinen.

Führt man nun einen entsprechenden Schnitt in der üblichen Weise durch steigenden Alkohol in Xylol und dann in Balsam über, so hat sich für die Betrachtung im gewöhnlichen Licht (Fig. 2a) das allgemeine Aussehen des Präparates kaum geändert, wenn man von der schwächeren Konturierung der Fasern infolge der höheren Brechzahl des Einbettungsmittels absieht. Im polarisierten Licht aber (Fig. 2b) leuchten jetzt auch die Elastinfasern auf; sie sind durch die Entwässerung doppelbrechend geworden. Einige löschen gleichmäßig der Länge nach aus und erweisen sich als positiv in bezug auf diese Richtung; andere aber bieten Unregelmäßigkeiten in der Lage der Schwingungsrichtungen dar, so daß sie in Diagonallage teils hell, teils dunkel sind, ein Bild, das sich beim Drehen des Objekttisches ändert. Das hängt zum Teil mit welligem Verlauf der Elastinfasern zusammen. Aber dazu kommt, daß die Entquellung nur annähernde Ausrichtung des Materials nach der Länge der Faser herbeigeführt hat bei mancherlei kleinen Störungen von Ort zu Ort. Die Stärke der Doppelbrechung bleibt noch beträchtlich hinter jener der kollagenen Fasern zurück, die in Fig. 2b hier und da als kleine helle aufleuchtende Gebilde sichtbar sind. Das Vorzeichen der Doppelbrechung ist positiv in bezug auf die Länge der Fasern.

Um den Effekt der Dehnung zu beobachten, kann man einen Streifen des Nackenbandes in einem dem Mikroskop aufsetzbaren Dehnungsapparat[11]) kontinuierlich und um meßbare Beträge verlängern. Beim Dehnen steigt die Doppelbrechung, beim Entspannen sinkt sie wieder ab, Versuche, die bereits v. Ebner (loc. cit.) angestellt hat. Da aber ein solcher Apparat nur an den wenigsten Stellen zur Verfügung stehen dürfte, läßt sich auch folgender Weg einschlagen. Man bindet einen Streifen des Nackenbandes mit einem Ende an einem Hölzchen fest, dehnt kräftig und befestigt unter Erhaltung der Spannung das andere Ende in der gleichen Weise. Dann wird das

[11]) Vgl. W. J. Schmidt, Ein Dehnungsapparat zum Gebrauch auf dem Mikroskop, hergestellt von E. Leitz in Wetzlar. Z. wiss. Mikroskopie **51**, 54 (1934).

Ganze zur Härtung in starken Alkohol für mehrere Stunden eingelegt, und schließlich das Präparat nach Herausnehmen aus der Flüssigkeit trocknen lassen. Steht ein Dehnungsapparat zur Verfügung, so behandelt man das eingespannte und gedehnte Objekt im Trog des Apparates in gleicher Weise. Durch die Entwässerung und das anschließende Trocknen wird die erzielte Verlängerung des Nackenbandes erhalten, und man kann nun von dem trocknen Material Schnitte herstellen, in denen die Fasern stark doppelbrechend erscheinen.

Ein sehr instruktives Präparat erhält man auf folgende Weise: Ein nicht zu dünner Schnitt des gedehnt getrockneten Nackenbandes wird der Quere nach halbiert; das eine Stück kommt in Wasser, quillt hier auf und verkürzt sich dabei unter Verdickung. Dann kommen beide Stücke in absoluten Alkohol und werden hier entwässert. Die zuvor im Wasser gewesene Hälfte erfährt nun Entquellung, während die andere bei der gleichen Behandlung keine weitere feinbauliche Veränderung erhält. Dann werden beide Stücke in Xylol aufgehellt und in Balsam so unter ein Deckglas gebracht, daß ihre Schnittstelle sich berührt. Jetzt läßt sich das Verhalten des ungedehnten und des gedehnten Materials an ursprünglich gleich dicken Stellen in demselben Sehfeld des Mikroskops eindrucksvoll vergleichen. Fig. 3 stellt ein derartiges Präparat dar: oben befindet sich das (im Dehnungsapparat auf 150 Proz.) gedehnte Stück, unten das wieder entspannte. Man erkennt, neben der Abnahme des Querschnittes (der Breite) am gedehnten Stück, die Steigerung seiner Doppelbrechung. Während die Polarisationsfarbe am Schnittrande des ungedehnten Stückes durchschnittlich Grau I ist (Gangunterschied etwa 80 mμ), steigen die Farben am gedehnten Material bis zum Ende der zweiten Ordnung; der Gangunterschied beträgt jetzt 980 mμ im Durchschnitt. Das heißt die Dehnung um 150 Proz. hat den Gangunterschied um mehr als das Zehnfache gesteigert! Die Änderung der spezifischen (auf die Einheit der Schichtdicke des Materials bezogenen) Doppelbrechung ist aber noch beträchtlicher; das wieder entspannte Stück hat ja viel größere Dicke als das gedehnte. Bei Beobachtung mit stärkerer Vergrößerung erkennt man den leicht welligen Verlauf der Elastinfasern im ungedehnten Stück, während im gedehnten die Fasern dünner und schnurgerade geworden sind.

Fig. 3: Längsschnitt durch das formolfixierte Nackenband des Rindes in Balsam: obere Hälfte um 150 Proz. gedehnt, untere wieder entspannt. 12:1.

Fig. 4. Längsschnitt durch das formolfixierte Nackenband des Rindes, oben um 150 Proz. gedehnt, unten wieder entspannt. 25:1.

Man kann auch so vorgehen, daß ein gedehntes und so getrocknetes Stück des Nackenbandes zum Teil mit Kanadabalsam durchtränkt und nach dessen Erhärten in Wasser geworfen wird. Dieses dringt, wenigstens in kürzerer Zeit, nur in den balsamfreien Abschnitt ein und bringt ihn zu Quellung und Verkürzung. Führt man nun das Stück in absoluten Alkohol und daraus in Xylol über, so wird zwar der Balsam herausgelöst; aber die von ihm durchtränkt gewesene Stelle behält ihren Zustand bei, während der entspannte Rest Entquellung (ohne Dehnung) erfährt. In Balsam eingeschlossen zeigt die geschützt gewesene Stelle (Fig. 4 oben) hohe Polarisationsfarben, in unserem Präparat bis Rot II, die entspannte aber niedere, Weiß I (Fig. 4 unten).

Schließlich sei die Umkehr des Vorzeichens der Doppelbrechung durch Phenole bildlich erläutert (Fig. 5). Eine mit starkem Alkohol behandelte und dadurch schwach doppelbrechend gewordene isolierte elastische Faser wird daraus in Nelkenöl überführt. Nach einiger Zeit erweist sie sich am Rande negativ doppelbrechend in bezug auf die Länge, während die Mitte positiv verblieben ist. Bei der sehr schwachen Doppelbrechung macht freilich die Prüfung des Vorzeichens mit einer Gipsplatte Rot I Schwierigkeiten; man bedient sich hierfür besser einer dünnen drehbaren Glimmerplatte. Aber auch ohne Kompensator läßt sich zwischen gekreuzten Nikols die Umkehr des Vorzeichens daran erkennen, daß die aufleuchtenden Ränder von der hellen Mitte der Faser jederseits durch einen dunklen Streifen, das isotrope Übergangsgebiet zwischen negativer und positiver Doppelbrechung, geschieden sind.

Fig. 5.
Elastinfaser aus dem formolfixierten Nackenband des Rindes mit Alkohol und dann mit Nelkenöl behandelt. Äußeres negatives und inneres positives Gebiet durch dunkle Isotropiestreifen getrennt.

Aus dem Botanischen Institut der Universität Gießen.

Über die Wirkung des Zentrifugierens auf die Viskosität des lebenden Protoplasmas.

Von Ernst Küster (Gießen).

(Eingegangen am 27. Juli 1939)

Es mehren sich die Anzeichen dafür, daß durch Zentrifugenbehandlung nicht nur die in einer lebenden Pflanzenzelle verwirklichten morphologischen Verhältnisse vorübergehend oder dauernd geändert, sondern daß auch im physikalischen Zustand der lebendigen Materie weitgehende Änderungen bewirkt werden können.

An Spirogyra, einem seit langen Jahren bevorzugten Objekt der an Zentrifugenwirkungen interessierten Zytologen, ließ sich zeigen, daß die Plasmolyseform durch die Schleuderung beeinflußt werden kann (Küster, 1932): Am zentripetalen Pol der in der Richtung ihrer Längsachse geschleuderten Zellen von Sp. setiformis werden regelmäßig derbe Plasmastränge oder Plasmastifte sichtbar, während sich am zentrifugalen Pol der Plasmaleib bei Plasmolyse gleichmäßig rundet; daß dieser Unterschied der Plasmolyseform der beiden Zellenpole durch die Zentrifugenbehandlung bedingt ist, geht daraus hervor, daß er sich bei Schleuderung in der Querrichtung in entsprechender Weise an den Längsflanken der geschleuderten Zellen wiederholt (Küster, 1932, 204). Weber (1927) hatte festgestellt, daß in geschleuderten und nichtgeschleuderten Zellen die Plasmolyseformen sich gleichen.

Um eine Steigerung der Wirkungen der Schleuderung auf den lebendigen Zellinhalt zu erzielen, ist vielleicht nicht so sehr eine Erhöhung der Zentrifugalkraft oder eine Verlängerung der Schleuderbehandlung erforderlich wie eine wiederholte Umkehr der Schleuderrichtung. Das Verfahren, den Zellinhalt wiederholt und abwechselnd in der einen und der entgegengesetzten Richtung zu verlagern, ist von Lanz an Cladophora erprobt worden. Es gelang zu zeigen, daß fraktionierte Zentrifugenbehandlung die Viskosität des Cladophora-Protoplasmas herabsetzt: eine solche Abnahme erschließt Lanz aus der zunehmenden Schnelligkeit der durch Schleuderung erzielbaren Plasmaverlagerung — ebenso aus der gesteigerten Geschwindigkeit, mit der nach

mehrmaliger Schleuderung der normale Situs des lebendigen Zellinhaltes wieder restituiert wird (1939, 231ff.).

Von der Mechanik, die bei der Änderung der Viskosität des Protoplasmas durch die Zentrifugenbehandlung in Aktion tritt, eine Vorstellung zu gewinnen, gelingt, wie mir scheint, mit Hilfe der von Frey-Wyssling (1938) vorgetragenen Auffassung von der Feinstruktur des lebendigen Plasmas. Mit dem Genannten nehmen wir an, daß die Polypeptid-Fadenmoleküle des Protoplasmas durch Seitenketten mit den benachbarten Polypeptidketten in einer Weise in Beziehung treten und sich mit ihnen verbinden können, daß „Molekulargerüste" entstehen (Frey-Wyssling, 1938, 118). Wir nehmen weiterhin an, daß die von Frey-Wyssling angenommene Struktur durch heftige mechanische Angriffe zerstört werden kann, indem irgendwelche „Haftpunkte" (im Sinne Frey-Wyssling's) gelöst werden. Eine solche Zerstörung des Molekulargerüstes würde eine Herabsetzung der Viskosität zur Folge haben (vgl. Frey-Wyssling, 1938, 73, 74). Auf gleiche Weise gelingt es vielleicht, eine Erklärung der Thixotropie lebenden Protoplasmas vorzubereiten (vgl. Küster, 1929, 132) und nicht nur die an Protoplasma, sondern auch an Zellkernsubstanz beobachteten reversiblen Feinstrukturwechselvorgänge (vgl. Klebs, 1883, 254; Küster, 1929, 133) verständlich zu machen.

Vielleicht verhelfen uns die von Frey-Wyssling vertretene Auffassung vom Bau des Protoplasmas und die hier vorgeschlagene Annahme von der Zerstörbarkeit des plasmatischen Molekulargerüstes auch zum Verständnis anderer Vorgänge, die wir an dem durch mechanische Einflüsse geschädigten Protoplasma wahrnehmen. Zu ihrem Studium dürften sich die durch Schleuderung erzielbaren Strukturanomalien besonders gut eignen, da — wie sich annehmen läßt — die durch Schleuderung bewirkte Änderung des Feinbaues in vielen Fällen nicht so weit geht, wie die durch unregelmäßig und unkontrollierbar gerichtete mechanische Angriffe anderer Art veranlaßte; wir dürfen annehmen, daß die durch Zentrifugenbehandlung bewirkte Strukturänderung früher oder später wieder korrigiert wird; ob freilich die Restitution des Situs der mikroskopisch wahrnehmbaren Anteile des Zellkerns, der Plastiden usw., wie sie an manchen Objekten schon wenige Stunden nach der Schleuderung beobachtet wird, bereits auf eine gleichzeitig vollendete Restitution des Feinbaues schließen läßt, bleibt fraglich.

Kamiya (1939) hat auf meine Veranlassung an Spirogyra die Wirkungen der Schleuderung auf die Vorgänge der Querwandbildung untersucht und eine Fülle von Anomalien beschrieben, die die nach Zentrifugenbehandlung sich teilenden Zellen erkennen lassen. Die Querwände bleiben nicht nur in vielen Zellen unvollständig, sondern werden auch in ihrer Richtung abgelenkt; es scheint kaum angängig, allein auf Wirkungen des Zellkerns die Anomalien der Querwandbildung, die Entstehung von Querwandringfragmenten, von doppelten Wänden oder in mehreren Ebenen liegenden Ringfragmenten usw. zurückzuführen; vielmehr wird es notwendig sein, irgendwelche submikroskopische Änderungen des Feinbaues des Protoplasmas für die von Kamiya beschriebenen Erscheinungen verantwortlich zu machen; auch für diese Änderungen feinbaulicher Qualitäten suchen wir die Ursache in der Zerstörung des Molekulargerüstes des Protoplasmas.

Literatur.

A. Frey-Wyssling, Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate; Protoplasma-Monographien **15** (Berlin 1938).

N. Kamiya, Abnorme Querwandbildung bei zentrifugierten Spirogyrazellen (erscheint demnächst in Protoplasma). 1939.

G. Klebs, Über die Organisation einiger Flagellatengruppen und ihre Beziehungen zu Algen und Infusorien; Unters. Bot. Inst. Tübingen **1**, 233 (1883).

E. Küster, Pathologie der Pflanzenzelle, Teil **1**. Pathologie des Protoplasmas; Protoplasma-Monographien **3** (Berlin 1929).

E. Küster, Protoplasmabewegungen in zentrifugierten Zellen; Ber. Oberh. Ges. f. Nat.- u. Heilk. Gießen **15**, 194 (1932).

I. Lanz, Über die Wirkung der Zentrifugenbehandlung auf den lebendigen Zellinhalt (Untersuchungen an Cladophora); Arch. exper. Zellforschg **23**, 220 (1939).

F. Weber, Protoplasma- und Kernzustandsänderungen bei Schließzellen; Protoplasma **2**, 305 (1927).

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Würzburg.

Statistisch-kinetische Theorie, Thermodynamik und biologische Bedeutung der kautschukartigen Elastizität.

Von Edgar Wöhlisch (Würzburg). (Eingegangen am 26. August 1939)

Inhaltsübersicht.

I. Die kautschukartig-elastischen Stoffe und tierischen Gewebe 239
II. Die Kristallisation des Kautschuks und die atomdynamischen Theorien der Kautschukelastizität 240
III. Das thermoelastische Verhalten des elastischen Gewebes als Grundlage der kinetischen Theorie der kautschukartigen Elastizität 241
IV. Bestätigung und Ausbau der kinetischen Theorie der kautschukartigen Elastizität 246
V. Thermodynamik spannungsabhängiger Gleichgewichte bei Kollagen und Kautschuk 255
VI. Weitere Arbeiten über die Zustandsänderungen kautschukartig-elastischer tierischer Gewebe:
1. Das elastische Gewebe 260
2. Kollagen I, Kollagen II und Gelatine . 262
3. Das Elastoidin 264
4. Die Muskulatur 265
VII. Schlußwort: Hypothetisches 269
Schrifttum 270

I. Die kautschukartig-elastischen Stoffe und tierischen Gewebe.

Das eigenartige elastische und das anomale thermoelastische Verhalten des Kautschuks hat von jeher das lebhafte Interesse der Physiker, Chemiker, Techniker und, wegen auffallender Analogien im Verhalten gewisser tierischer Gewebe, auch das der Physiologen erregt. Die Besonderheit im elastischen Verhalten des Kautschuks besteht in seiner hohen reversiblen Dehnbarkeit (sog. Hochelastizität) und dem im Verhältnis zu andern festen Körpern außerordentlich geringen, in einem sehr niedrigen Wert des Elastizitätsmoduls zum Ausdruck kommenden Widerstand gegen Dehnung. Die thermoelastische Anomalie ist durch den sog. Gough-Joule-Effekt gekennzeichnet: dieser besteht darin, daß sich der Kautschuk oberhalb eines gewissen Dehnungsgrades im Gegensatz zu den „normalen" Festkörpern, wie Metallen, Kristallen usw. bei der Erwärmung in der Dehnungsrichtung zusammenzieht, um sich bei der Abkühlung wieder auszudehnen, mit andern Worten, daß der Kautschuk in diesem Dehnungsbereich einen negativen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (im folgenden abgekürzt: l. th. Ak.) aufweist. Demgemäß ist, entsprechend den Folgerungen aus dem II. Hauptsatz der Thermodynamik, in dem genannten Dehnungsbereich die Dehnung des Kautschuks, wiederum im Gegensatz zum Verhalten der normalen Festkörper, ein exothermer, die Wiederentspannung ein endothermer Vorgang. Das elastische Gewebe des tierischen Körpers, das sich in Form mikroskopischer Fasern in der Lunge und den Blutgefäßen vorfindet und beim Rinde ein mächtiges Organ, das elastische Nackenband, bildet, verdankt seinen Namen seiner sehr auffallenden kautschukartigen Elastizität. Das hiermit anscheinend stets gekoppelte anomale thermoelastische Verhalten kommt sogar beim elastischen Gewebe noch reiner als beim Kautschuk zum Ausdruck, insofern dieses Gewebe schon im nichtgedehnten Zustande einen negativen l. th. Ak. aufweist. Ähnlich verhalten sich die thermisch geschrumpfte Sehne und, wie heute mit Sicherheit feststeht, der Muskel, wenngleich hier die Erscheinungen weniger auffallend und daher der Messung schwerer zugänglich sind wie beim Kautschuk und beim elastischen Gewebe.

Die Analogie im Verhalten des Kautschuks und der genannten tierischen Gewebe weist so zwingend auf eine innere Wesensverwandtschaft der verschiedenen mit kautschukartiger Elastizität begabten Materialien hin, daß jede Elastizitätstheorie unzulänglich erscheinen muß, die lediglich das Verhalten eines der kautschukartigen Systeme zu deuten vermag, ohne auf die Analogiefälle anwendbar zu sein. Tatsächlich haben denn auch, wie aus unserer Darstellung zu ersehen sein wird, alle Versuche, eine Elastizitätstheorie für den Sonderfall des Kautschuks aufzustellen, keinen vollen Erfolg gehabt. Dieser stellte sich erst ein, als man gelernt hatte, die verschiedenen kautschukartig-elastischen Stoffe bzw. Systeme von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus zu betrachten. Derartige Stoffe sind heute in größerer Zahl bekannt, so z. B. an anorganischen Substanzen der elastische Schwefel und das Polyphosphornitril, an organischen die Hochpolymeren aus Butadien (Buna), aus Chlorbutadien (Dupren), aus Vinylalkohol (Vinarol), aus Vinylchloridakrylester (Mipolam) und aus geschwefelten Ölen (Faktis).

II. Die Kristallisation des Kautschuks und die atomdynamischen Theorien der Kautschukelastizität.

Besonders wichtige Grundlagen für die Deutung des elastischen und thermoelastischen Verhaltens des Kautschuks lieferten die Untersuchungen von L. Hock (1). Wie dieser Autor fand, zieht sich ein Ring aus nicht vulkanisiertem Kautschuk, den man praktisch bis zur Grenze der Dehnbarkeit (Dehnung um 400 Proz. der Ausgangslänge) spannt, beim Nachlassen der dehnenden Kraft nicht mehr spontan zusammen, sondern behält seine Spannweite beliebig lange bei. Erst bei Erwärmung auf Temperaturen oberhalb von etwa 20° C findet eine Wiederverkürzung des Ringes auf seine ursprüngliche Länge statt. Die dabei entwickelte Kraft nimmt mit steigender Temperatur zu. Es gibt also nach Hock (1, 2)

„eine recht genau angebbare Temperatur, bei der die aufgespeicherte potentielle Energie des gestreckten Ringes die inneren Verschiebungswiderstände und Kohäsionskräfte zwischen den parallel gerichteten Teilchen gerade zu überwinden vermag, und die Kraft, mit der diese Überwindung stattfindet, wächst mit der Erwärmung. Auf diese Weise täuschen diese gewissermaßen „eingefrorenen" Hysteresen eine negative Wärmeausdehnung in der Streckungsrichtung vor."

Diese Erklärung soll auch für vulkanisierte Mischungen zutreffen. Hock bezeichnet die Temperatur, bei der die Entspannung der latenten elastischen Energie des Kautschuks beginnt, geradezu „als eine Art Schmelzpunkt" und äußerte die Absicht, durch Aufnahme von Röntgenfaserdiagrammen eine weitere strukturelle Erklärung dieser Erscheinung zu erzielen.

Schon 1925 berichtete indes Katz (3) über die damals viel Aufsehen erregende Entdeckung, daß Kautschuk im gedehnten Zustande bei röntgenspektrographischer Aufnahme ein Kristallspektrum liefere,

„und zwar ein Faserdiagramm (mit schönen Schichtlinien in der Form von Hyperbeln), wie es Substanzen zeigen, die aus vielen kleinen Kristallen bestehen, die alle mit einer kristallographischen Richtung einander (hier der Dehnungsrichtung) parallel liegen, sonst aber keine bevorzugte Richtung aufweisen."

Bei nicht vulkanisiertem Hevea-Kautschuk trat das Kristallspektrum oberhalb von etwa 50—75 Proz. Dehnung, bei hochvulkanisiertem Kautschuk dagegen erst oberhalb von 250 Proz. Dehnung auf. Es verschwindet im allgemeinen wieder beim Nachlassen der Spannung; ist dies nicht der Fall, so kann der nichtkristallinische Zustand durch Erwärmen des Kautschuks wiederhergestellt werden. Katz deutete denn auch die exotherme Wärmetönung bei der Dehnung des Kautschuks (Gough-Joule'sche Wärme) als eine Kristallisationswärme. Der Befund von Katz bedeutet eine Bestätigung der Ausführungen von Hock über den „Schmelzpunkt" des Kautschuks. Auch in der Deutung des thermoelastischen Verhaltens stimmen beide Forscher im wesentlichen überein.

Im gleichen Jahre konnte L. Hock (1, 4, 5) sehr eindrucksvoll den Nachweis der Faserstruktur des gedehnten Kautschuks erbringen, indem Rohkautschukproben auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt und dann durch Hammerschläge zertrümmert wurden. Das gedehnt erstarrte Material splitterte dabei faserartig auf, während ungedehnter Kautschuk zu kleinen Klümpchen zerfällt.

Besonders wichtig sind die Ergebnisse der quantitativen Bestimmung der Dehnungswärme des Rohkautschuks im Vergleich mit der bei der Dehnung aufgewendeten Arbeit, die mittels einer Schopper'schen Neigungswaage vorgenommen wurde [L. Hock (1, 6), L. Hock und S. Bostroem (7), S. Bostroem (8)]. Es wurde dabei gefunden, daß die Arbeitsleistung bei der Dehnung gegenüber der freiwerdenden Wärmemenge verschwindend klein (etwa 2 Proz.) ist, so daß also bei der Dehnung eine beträchtliche Änderung der inneren Energie des Rohkautschuks im Sinne einer Abnahme erfolgt. Hieraus geht zunächst ohne weiteres hervor, daß die Gough-Joule'sche Wärme nicht als Reibungswärme aufgefaßt werden kann, wie dies bisweilen behauptet wurde. Sie muß vielmehr nach Hock

„aus der Mobilisierung irgendwelcher molekularen Kräfte im Sinne der van der Waals'schen Kräfte herrühren. Man darf die Dehnung des Kautschuks in dieser Hinsicht vielleicht in eine gewisse Parallele setzen zur Kondensation des Wasserdampfes zu flüssigem Wasser. Auch hier ist zur Kompression des unter dem Sättigungsdampfdruck stehenden Gases eine gewisse Volumenenergie ($pv = RT$ je Mol) aufzuwenden, die aber gleichfalls ganz geringfügig ist gegenüber der bedeutenden latenten Wärme, die bei der nun folgenden Kondensation des Dampfes als Äquivalent der wirksam gewordenen Molekularkräfte in Erscheinung tritt. Ebenso ist das Zustandekommen des Gough-Joule-Effektes beim Rohkautschuk mit einer Engpackung (und außerdem mit molekularer Gleichrichtung der Stäbchenmoleküle) verbunden, so daß auch hierzu Volumenenergie anzuwenden ist; erhöht doch, wie wir sahen, der Rohkautschuk bei erheblicherer Dehnung seine Dichte um mehrere Prozente. In der Dehnungsarbeit ist dieser Energieaufwand mithin enthalten."

Um den Gough-Joule-Effekt größenordnungsmäßig zu bestimmen, ließen Hock und Bostroem (1, 4) gedehnt erstarrten Rohkautschuk (Sheetstreifen von 600 Proz. Dehnung)

sich bei 27° C in einem Wasserkalorimeter entspannen, wobei eine latente Wärme (Schmelzwärme) von rund 10 cal/g gefunden wurde. In genaueren Versuchen ermittelten Hock und Bostroem die latente Dehnungswärme des Rohkautschuks als Funktion des Dehnungsgrades. Sie maßen dabei einerseits die Quellungswärme isotropen Rohkautschuks in einem Kautschuklösungsmittel (z. B. Benzol und Benzin) und anderseits die Quellungswärme um einen bestimmten Betrag gedehnter und erstarrter Kautschukproben. Die Differenz der Quellungswärmen der ungedehnten und der gedehnten Probe ist die Umwandlungswärme der einen Form in die andere. Tabelle I enthält die so ermittelten Werte. Bei der graphischen Darstellung erweist sich hiernach die Dehnungswärme als lineare Funktion des Dehnungsgrades.

Tabelle I. Dehnungswärme des Rohkautschuks als Funktion des Dehnungsgrades. [Hock (1)].

Dehnung (Proz.)	Dehnungswärme (cal/g)
186	0,84
361	2,33
428	2,86
621	4,58
658	5,24
821	6,80

Eine andere Auffassung vom Zustandekommen der Röntgeninterferenzen des gedehnten Kautschuks vertritt Wo. Ostwald (9). Er schreibt dem gelartigen Inhalt der Latexzelle die Struktur eines Netzwerkes aus Polymolekeln oder Mizellen zu. Bei der Dehnung soll es unter Pressung des Zellinhaltes zu spindelförmiger bis zylindrischer Deformation der Latexzellen und entsprechender Ordnung und gegenseitiger Annäherung der Teile des Molekular- bzw. Mizellarnetzes kommen. Hierdurch werden die Grundbedingungen für die Entstehung eines Kristallgitters: dreidimensionale Ordnung, Annäherung der Teilchen bis zur röntgendichten Packung sowie Unbeweglichkeit der Gitterelemente hergestellt. Die Gough-Joule'sche Dehnungswärme des Kautschuks scheint Wo. Ostwald (vgl. hierzu die Fußnote 16 auf S. 62 der genannten Arbeit) auf die bei der Dehnung freiwerdende Kompressionswärme zurückzuführen.

Was die modellmäßigen Vorstellungen vom Feinbau des Kautschuks betrifft, so legt die außerordentliche Dehnbarkeit dieses Materials den Vergleich mit dem elastischen Verhalten einer Spiralfeder nahe. Es hat demgemäß auch nicht an Versuchen gefehlt, eine spiralige Anordnung der Atome im Kautschuk anzunehmen. Derartige Spiralfedermodelle sind z. B. von Barrow (10), Kirchhoff (11, 12, 13) und Feuchter (14) vorgeschlagen worden. Die Hauptschwierigkeit aller dieser Modelle besteht darin, daß sie nicht in der Lage sind, das anomale thermoelastische Verhalten des Kautschuks zwanglos zu erklären.

In allen diesen Theorien werden die sich der Dehnung widersetzenden Kräfte des Kautschuks, wie dies auch in der Elastizitätstheorie der gewöhnlichen, nicht kautschukartig-elastischen Festkörper geschieht, auf interatomare Anziehungskräfte zurückgeführt. Die elastische Kraft des Kautschuks soll also eine atomdynamische Erscheinung vorstellen und sich somit von den elastischen Kräften der gewöhnlichen Festkörper lediglich quantitativ, nicht jedoch in qualitativer Hinsicht unterscheiden.

Ein besonders spezielles atomdynamisches Modell des Kautschuks wurde 1929 von Fikentscher und Mark (15) entworfen.

Sie nahmen an, daß im gedehnten Kautschuk parallel gelagerte Hauptvalenzketten aus Isoprenen in Cis-Verbindung vorliegen, die sich beim Entspannen in unregelmäßiger Weise zusammenrollen. Diese Vorstellung wurde auch noch 1930 von K. H. Meyer und H. Mark (16) eingehend erörtert. Die wirksamen Kräfte, die beim Aufhören der Spannung das Einrollen der gestreckten Ketten erzwingen sollen, werden in den Restvalenzen der Doppelbindungen gesucht. Der reversible Teil der Dehnungsarbeit soll also der Überwindung dieser inneren van der Waals'schen Kräfte dienen. Die Gough-Joule'sche reversible Dehnungs- bzw. Entspannungswärme des Kautschuks deuten Meyer und Mark im Sinne von Hock und Katz als Kristallisations- bzw. Schmelzwärme. Auch das Verhalten des elastischen Nackenbandes, das, wie erwähnt, große Ähnlichkeit mit dem des Kautschuks aufweist, glauben die Autoren (vgl. S. 227 des genannten Buches) auf eine analoge innermolekulare Erscheinung zurückführen zu können.

Wie heute jedoch mit Sicherheit feststeht, ist weder diese noch eine andere atomdynamische Theorie imstande, das gesamte Verhalten der kautschukartig-elastischen Körper befriedigend zu erklären, da zahlreiche Erfahrungen bewiesen haben, daß die Erscheinung der thermoelastischen Anomalie vollständig unabhängig von Kristallisationsvorgängen auftreten kann.

III. Das thermoelastische Verhalten des elastischen Gewebes als Grundlage der kinetischen Theorie der kautschukartigen Elastizität.

Den dynamischen, von speziellen Vorstellungen über den Bau des Kautschukmoleküls aus-

gehenden Theorien der Kautschukelastizität, die nicht auf die zahlreichen mit kautschukartiger Elastizität begabten, chemisch jedoch ganz verschieden gebauten Festkörper anwendbar sein konnten, stellte Wöhlisch (17) erstmals 1926 eine völlig andersartige, nämlich kinetische oder statistische Auffassung vom Wesen der kautschukartigen Elastizität gegenüber, die an keinerlei chemische Vorstellung gebunden und somit nicht auf den Sonderfall des Kautschuks beschränkt ist, vielmehr das ganze Erscheinungsgebiet von einem einheitlichen, rein physikalischen Gesichtspunkt aus betrachtet. Die neue Theorie sieht nicht so sehr die hohe reversible Dehnbarkeit als vielmehr die anomalen thermoelastischen Eigenschaften der kautschukartig-elastischen Festkörper, deren Deutung den älteren Theorien meist besondere Schwierigkeiten bereitete, als den eigentlichen Kernpunkt des ganzen Problems an und geht bewußt von einer Deutung dieser Erscheinungen aus. Die übrigen Kennzeichen der kautschukartigen Elastizität, die hohe reversible Dehnbarkeit und der niedrige Elastizitätsmodul, folgen dann von selbst aus den Grundannahmen.

Die anfänglich nicht beachtete kinetische Theorie hat sich in neuerer Zeit mehr und mehr durchgesetzt, die dynamische Auffassung der kautschukartigen Elastizität weitgehend verdrängt und auf jene höheren Dehnungsbereiche beschränkt, in denen Kristallisationserscheinungen deutlich nachweisbar sind. Da die neue Auffassung neuerdings durch die Arbeiten von W. Kuhn einen gewissen Abschluß erreicht hat, scheint es an der Zeit, ihrer Entwicklung eine kurze geschichtliche Darstellung zu widmen.

Von allen in der Natur vorkommenden Gebilden dürfte das elastische Gewebe bei weitem die größte Ähnlichkeit mit dem Verhalten des Kautschuks aufweisen. Seine reversible Dehnbarkeit ist außerordentlich hoch. Nach Wöhlisch und du Mesnil (17, 18, 19) kann z. B. das elastische Nackenband auf über das dreifache seiner Ausgangslänge gedehnt werden, ehe es zerreißt. Sein Elastizitätsmodul (0,04 kg/mm²) bei schwacher Dehnung ist von gleicher Größenordnung wie der des Kautschuks (etwa 0,06 kg/mm²), das gleiche gilt für die Zerreißfestigkeit der beiden Materialien (z. B. 0,25 kg/mm² für elastisches Gewebe, 0,27 kg/mm² für Kautschuk). Ganz ähnlich wie das elastische Nackenband verhält sich die durch Erwärmen auf Temperaturen oberhalb ihres bei etwa 60° C gelegenen Umwandlungspunktes geschrumpfte Sehne. Wöhlisch hat dieses kautschukartige Material als Kollagen II bezeichnet; es bildet eine Zwischenstufe zwischen dem sehr festen Kollagen I der nativen Sehne und der Gelatine.

Für die Deutung des hochelastischen Verhaltens dieser Systeme ist die Tatsache wichtig, daß die hohe Dehnbarkeit nicht etwa eine Eigenschaft der betreffenden Materialien — also des Elastins oder des Kollagens II — schlechthin, sondern an die Anwesenheit genügender Mengen von Quellungswasser gebunden ist [Wöhlisch und du Mesnil (19)]. Das ausgetrocknete Material ist in seiner Konsistenz hornartig und äußerst wenig dehnbar, wie alle gewöhnlichen Festkörper. Auch der Charakter der Dehnungskurve ist eine Funktion des Wassergehaltes: die Kurve des getrockneten elastischen Bandes gehorcht beispielsweise vom Beginn der Dehnung an dem Hooke'schen Gesetz, während das wasserhaltige Gewebe den

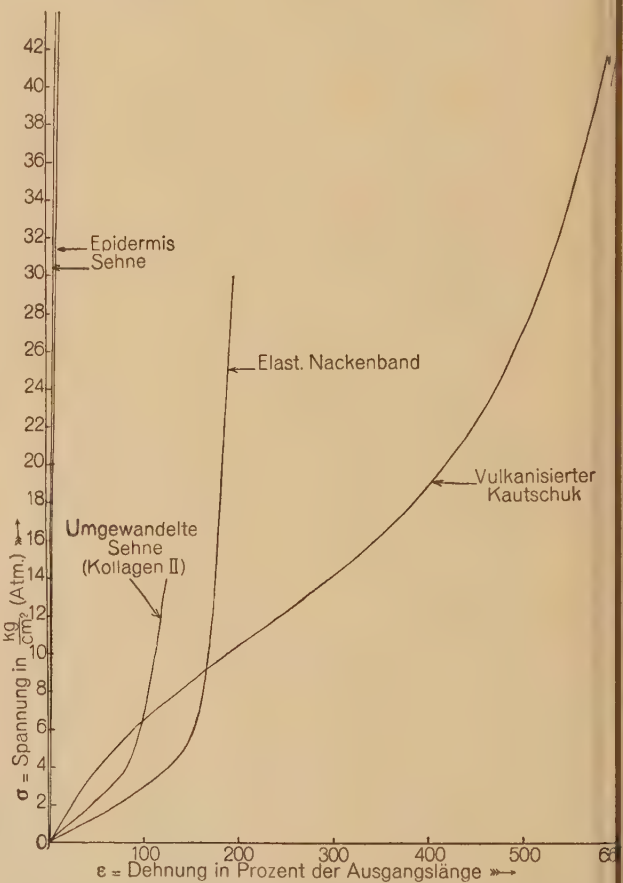


Fig. 1. Spannungs-Dehnungsdiagramme des vulkanisierten Kautschuks und einiger tierischer Gewebe [Wöhlisch und du Mesnil de Rochemont (19)].

für die meisten tierischen Gewebe kennzeichnenden Verlauf der Kurve mit gegen die Spannungsachse gerichteter Konkavität — entsprechend einer Zunahme des Elastizitätsmoduls im Verlaufe der Dehnung — erkennen läßt. Fig. 1 zeigt die Dehnungskurven des vulkanisierten Kautschuks, des elastischen Nackenbandes, der durch thermische Umwandlung kautschukartig gewordenen Sehne und der Epidermis.

Das elastische Gewebe erfährt bei der Dehnung erhebliche Änderungen seines Volumens [Wöhlisch, du Mesnil und Gerschler (20)], die aus Fig. 2 zu ersehen sind. Mit der Dehnung ist ferner eine Auspressung von Wasser verbunden, die oberhalb eines gewissen Dehnungsgrades — etwa 60 Proz. — so stark wird, daß dadurch die primäre Volumzunahme des Materials überkompensiert wird und eine Volumabnahme eintritt. Möglicherweise ist an der Volumabnahme außerdem noch eine Dichtezunahme des elastischen Materials an sich bei höherer Dehnung infolge kristallisationsartiger Erscheinungen beteiligt, ähnlich wie dies auch beim Kautschuk der Fall ist (vgl. hierzu die Ausführungen in Kap. VI, 1). Dem wechselnden Verhalten der Volumänderungen entsprechend ist auch die Poisson'sche Zahl μ des elastischen Gewebes, d. h. das Verhältnis der relativen Dickenabnahme zur relativen Längenzunahme, bei der Dehnung nicht konstant, sondern zeigt den aus Fig. 2 zu ersehenden Verlauf. Bekanntlich bedeutet der Fall $\mu = 0{,}5$ ein Konstantbleiben des Volums, $\mu < 0{,}5$ eine Zunahme und $\mu > 0{,}5$ eine Abnahme des Volums bei der Dehnung.

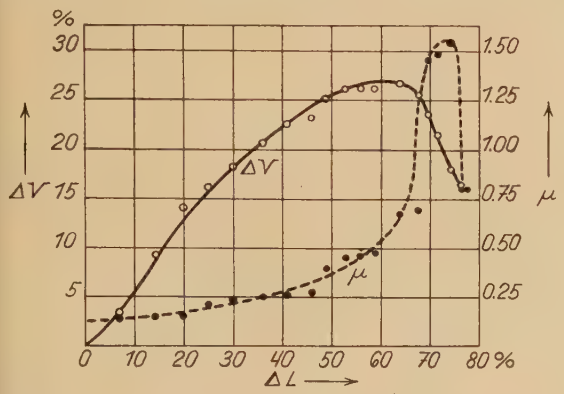


Fig. 2. Prozentuale Volumzunahme ΔV und Poisson'sche Zahl μ als Funktion der prozentualen Dehnung ΔL des elastischen Nackenbandes. [Nach Wöhlisch, du Mesnil de Rochemont und Gerschler (20)].

Den eigentlichen Anstoß zur Entwicklung der kinetischen Theorie der kautschukartigen Elastizität gab jedoch nicht das Studium des elastischen Verhaltens des Nackenbandes bei konstanter Temperatur, sondern die Untersuchung seiner thermischen Zustandsänderungen.

Daß sich das elastische Gewebe in Richtung der Fasern bei der Erwärmung verkürzt und bei der Abkühlung wieder ausdehnt, war bereits durch ältere qualitative Untersuchungen von Roy (21) und Gotschlich (22) bekannt, eine quantitative Bestimmung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha = \frac{1}{L_0}\left(\frac{\delta L}{\delta T}\right)_\sigma$ — hier bedeutet L_0 die Länge bei 0° C, $\left(\frac{\delta L}{\delta T}\right)_\sigma$ die Längenänderung pro Grad Temperaturerhöhung — lag jedoch noch nicht vor. Die Ergebnisse der Messungen dieser Größe [Wöhlisch (23)] in Richtung der Fasern ($\alpha_\parallel$) und senkrecht dazu ($\alpha_\perp$) am ungedehnten Nackenband sind in Tabelle II als Temperaturfunktion wiedergegeben. Aus den beiden linearen Koeffizienten ist der kubische thermische Ausdehnungskoeffizient $\gamma = \alpha_\parallel + 2\,\alpha_\perp$ berechnet worden. Diese Werte stellen m. W. neben den von v. Bjerkén (24) an gedehnten Gelatinegallerten beobachteten negativen α-Werten dem absoluten Betrage nach bei weitem die größten je gemessenen linearen Ausdehnungskoeffizienten vor, da sie mehrere Größenordnungen über denen der Metalle, Kristalle usw. liegen. Es betragen z. B. die α-Werte für Eisen: $+ 1{,}1 \cdot 10^{-5}$, für Silber: $+ 1{,}95 \cdot 10^{-5}$, für Quarz: $+ 7{,}8 \cdot 10^{-6}$ in Richtung der Hauptachse, für Quarzglas: $- 2{,}56 \cdot 10^{-7}$.

Tabelle II. Longitudinaler, transversaler und kubischer Ausdehnungskoeffizient des elastischen Nackenbandes als Temperaturfunktion [Wöhlisch (23)].

Koeffizient	10° C	20° C	30° C	40° C	50/60° C
$\alpha_\parallel$	$-4{,}4 \cdot 10^{-3}$	$-3{,}8 \cdot 10^{-3}$	$-2{,}1 \cdot 10^{-3}$	$-1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$-7{,}0 \cdot 10^{-4}$
$\alpha_\perp$	$+3{,}4 \cdot 10^{-3}$	$+3{,}1 \cdot 10^{-3}$	$+2{,}2 \cdot 10^{-3}$	$+1{,}5 \cdot 10^{-3}$	$+8{,}0 \cdot 10^{-4}$
γ	$+2{,}4 \cdot 10^{-3}$	$+2{,}4 \cdot 10^{-3}$	$+2{,}3 \cdot 10^{-3}$	$+2{,}0 \cdot 10^{-3}$	$+9{,}0 \cdot 10^{-4}$

Besonders merkwürdig und im Sinne der sogleich zu besprechenden kinetischen Theorie der kautschukartigen Elastizität bedeutungsvoll erscheint aber die Tatsache, daß auch der kubische Ausdehnungskoeffizient γ des elastischen Nackenbandes der größte aller bisher bei Festkörpern gemessenen kubischen Ausdehnungskoeffizienten zu sein scheint. Der Wert des Nackenbandes: $\gamma = + 2{,}4 \cdot 10^{-3}$ nähert sich

nämlich stark dem der Gase: $\gamma = +3{,}7 \cdot 10^{-3} = {}^1/_{273}$ und übertrifft auch den der Flüssigkeiten im gleichen Temperaturgebiet. Zum Beleg gebe ich in Tabelle III eine Zusammenstellung einiger kubischer Ausdehnungskoeffizienten nach den physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth für die Temperatur von 20° C.

Tabelle III. Kubische thermische Ausdehnungskoeffizienten verschiedener Materialien bei 20° C.

Material	$\gamma = \frac{1}{Vo}\left(\frac{\delta V}{\delta T}\right)_\sigma$
Gase	$3{,}7 \cdot 10^{-3}$
Elastisches Gewebe	$2{,}4 \cdot 10^{-3}$
Kautschuk	$4{,}8—6{,}8 \cdot 10^{-4}$
Paraffin	$5{,}9 \cdot 10^{-4}$
Wachs	$3{,}1 \cdot 10^{-4}$
Phosphor	$3{,}8 \cdot 10^{-4}$
Schwefel, rhombisch	$9{,}3 \cdot 10^{-5}$
Aluminum	$7{,}8 \cdot 10^{-5}$
Porzellan	$8{,}1 \cdot 10^{-6}$
Kochsalzlösung, ${}^1/_4$ Proz.	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$

Aus Fig. 3 ist das thermoelastische Verhalten des Nackenbandes ersichtlich. Das Diagramm zeigt, daß sich ein Streifen in Richtung seiner Fasern (longitudinal) bei der Erwärmung von 0° auf 20° C um nicht weniger als 10 Proz. seiner Ausgangslänge verkürzt. Ebenso wie die kautschukartige Elastizität ist auch das anomale thermoelastische Verhalten des Nackenbandes an die Anwesenheit von Quellungswasser gebunden. Das getrocknete Gewebe weist einen sehr kleinen und zwar positiven l. th. Ak. auf. Er beträgt:

$$\alpha = +5{,}4 \cdot 10^{-5} \text{ [Wöhlisch (25)].}$$

Die bei 60° C einsetzende Veränderung des Kurvencharakters ist auf die bei dieser Temperatur einsetzende thermische Schrumpfung des im Nackenband enthaltenen kollagenen Gewebsanteils zurückzuführen, wie sich mittels der Formolreaktion des Kollagens — Erhöhung der Schrumpfungstemperatur um etwa 20° C — nachweisen ließ [Wöhlisch (23)].

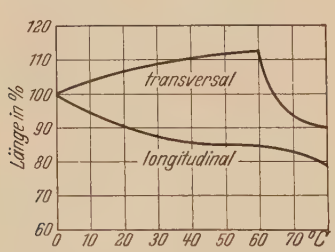


Fig. 3. Thermische Ausdehnung eines longitudinalen und eines transversalen Streifens des genuinen elastischen Nackenbandes. Länge in Proz. der Ausgangslänge bei 0° C als Funktion der Temperatur [Wöhlisch (23)].

Das thermoelastische Verhalten des Nackenbandes weicht nun insofern etwas von dem des Kautschuks ab, als das elastische Band schon ohne jede Vordehnung einen negativen l. th. Ak. in Richtung der Faserachse aufweist. Weitere Dehnung führt zu einer Abnahme des absoluten Betrages und schließlich zu einem Umschlagen des α-Wertes von negativen zu positiven Werten, wie dies aus der Tabelle IV zu ersehen ist [Wöhlisch (26)].

Tabelle IV.
Linearer Ausdehnungskoeffizient des elastischen Nackenbandes als Funktion des Dehnungsgrades [Wöhlisch (26)].

Dehnung Proz.	$\alpha = \frac{1}{L_0}\left(\frac{\delta L}{\delta T}\right)_\sigma$
11	$-5{,}61 \cdot 10^{-3}$
20	$-5{,}03 \cdot 10^{-3}$
37	$-3{,}99 \cdot 10^{-3}$
56	$-9{,}66 \cdot 10^{-4}$
64	$-2{,}35 \cdot 10^{-4}$
70	$+8{,}90 \cdot 10^{-5}$

Im Gegensatz hierzu weist der ungedehnte Kautschuk bekanntlich einen positiven α-Wert in allen Richtungen auf, und erst oberhalb eines bestimmten, mit der Kautschukart wechselnden Dehnungsgrades kommt es zum Umschlagen des in der Dehnungsrichtung gemessenen l. th. Ak. zu negativen Werten. Gemäß einer bekannten Beziehung von W. Thomson

$$dT = -\frac{T\alpha L_0}{C_p} \cdot dP,$$

in der T die absolute Temperatur, α den l. th. Ak., L_0 die Länge des Materialstreifens bei 0° C, C_p seine Wärmekapazität bei konstantem Druck und dT die bei adiabatischer Dehnung durch den Kraftzuwachs dP auftretende Temperaturänderung bedeuten, verläuft die Dehnung des Kautschuks im Bereiche des positiven α-Wertes endotherm, im Bereiche des negativen α-Wertes, also bei stärkerer Vordehnung, dagegen exotherm.

Die Thomson'sche Beziehung verlangt, daß bei der Dehnung des elastischen Gewebes sofort, ohne jede Vordehnung, eine exotherme Dehnungswärme, bei sehr hohen Dehnungsgraden, im Bereiche des positiven α-Wertes dagegen eine endotherme Dehnungswärme auftritt. Diese Folgerung aus der Theorie konnte von Wöhlisch und Clamann (27) durch thermoelektrische Messung der Dehnungswärme des Nackenbandes mittels des von ihnen eigens für die Verstärkung sehr schwacher Thermoströme konstruierten, sehr schnell registrierenden Elektronenröhren-Mikrovoltmeters [Wöhlisch und Clamann (28), Wöh-

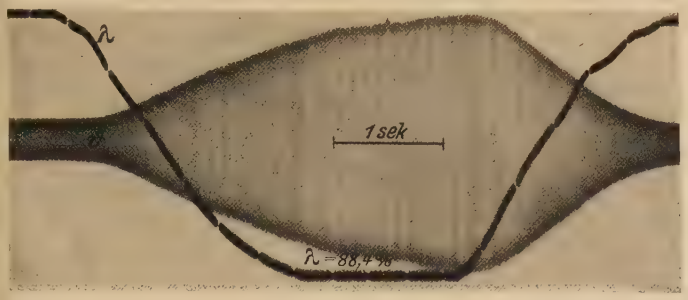


Fig. 4. Thermoelastischer Effekt bei Dehnung und Wiederentspannung des nicht vorgedehnten genuinen elastischen Nackenbandes. λ = Mechanogramm der Längenänderungen. Maximale Dehnung λ = 88,4 Proz. der Ausgangslänge. ϑ = Bandförmiges Thermogramm des Elektronenröhren-Mikrovoltmeters. Bandverbreiterung = exotherme Dehnungswärme, Bandverengerung = endotherme Entspannungswärme [Wöhlisch und Clamann (27)].

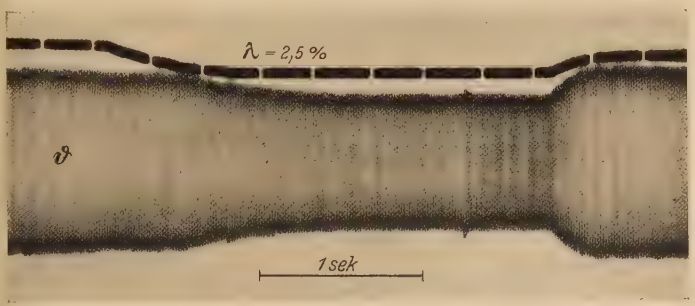


Fig. 5. Thermoelastischer Effekt bei Dehnung und Wiederentspannung des um 162 Proz. vorgedehnten genuinen elastischen Nackenbandes. Die Kurven λ und ϑ haben die gleiche Bedeutung wie in Fig. 4. Maximaler Dehnungszuwachs λ = 2,5 Proz. der Länge im vorgedehnten Zustand. Die Figur zeigt, daß im Gegensatz zum Verhalten des nicht vorgedehnten Materials (Fig. 4) am stark vorgedehnten Nackenband die Dehnung endotherm, die Wiederentspannung exotherm verläuft [Wöhlisch und Clamann (27)].

lisch (29)] in allen Einzelheiten bestätigt werden, wie dies aus Fig. 4 und 5 zu ersehen ist.

Auf Grund meiner Untersuchungen über die thermoelastischen Eigenschaften des elastischen Gewebes gewann ich den zwingenden Eindruck, daß wir es bei den kautschukartig-elastischen Systemen mit Erscheinungen zu tun haben, bei denen alle bisherigen atomdynamischen Deutungen versagen. Ich gelangte so zur erstmaligen kurzen Formulierung einer kinetischen Theorie des Erscheinungsgebietes, die ich hier, da die Originalarbeit 1926 an schwer zugänglicher Stelle erschien [Wöhlisch (17)] und wohl deshalb wenig bekannt geworden ist, wörtlich wiedergebe:

„Ich habe mir nun die Frage vorgelegt, wie denn das Auftreten eines negativen Ausdehnungskoeffizienten in longitudinaler Richtung bei positivem Koeffizienten in transversaler Richtung molekulartheoretisch zu verstehen sei. Eine anerkannte Theorie dieses Verhaltens existiert nämlich bisher nicht. Die folgende Vorstellung möchte ich für die annehmbarste halten: Aus den röntgenspektrographischen Untersuchungen von Herzog wissen wir, daß das elastische Band sich aus Mikrokristallen aufbaut. Die anatomische Untersuchung zeigt, daß die Fasern des elastischen Bandes fast genau in dessen Längsrichtung verlaufen. Es ist recht wahrscheinlich, daß die Fasern ihrerseits aus langgestreckten und mit den Längsachsen parallel orientierten Molekülen oder Mizellen bestehen (vgl. die Bose'sche Schwarmtheorie der flüssigen Kristalle). Nach der kinetischen Wärmetheorie muß nun jede Temperaturerhöhung die unregelmäßigen Schwingungen der Mizelle bzw. Moleküle verstärken und dadurch der Orientierung in einer Richtung entgegenwirken. Mit andern Worten: jede Temperaturerhöhung wird einen Ausgleich jeglicher — auch der räumlichen — Anisotropie anstreben, und dieser kann sich bei einem einachsigen Gebilde, wie es das Nackenband ist, nur darin äußern, daß die Dimensionen in Richtung der Fasern bzw. der Achse abnehmen und in der dazu senkrechten Richtung eine Zunahme erfahren. Da die Stärke der Schwingungen in einem flüssigen Medium wegen der geringen inneren Reibung natürlich besonders groß sein muß, so erklärt sich nach dieser Auffassung leicht das Verhalten des wasserhaltigen elastischen Bandes, der gedehnten Gelatinegallerten und des gedehnten Kautschuks. Im Gegensatz zum elastischen Bande erhalten bei den beiden letzteren Materialien die Mizelle ihre Orientierung erst durch die Dehnung."

Hier ist erstmalig eindeutig die Auffassung ausgesprochen, daß bei den Substanzen mit kautschukartigem elastischem und thermoelastischem Verhalten der Widerstand gegen Dehnung nicht auf irgendwelchen interatomaren Kräften beruht, sondern darauf, daß sich die Wärmebewegungen der Moleküle einer durch die Dehnung erzielten Orientierung in der Dehnungsrichtung widersetzen. Mit andern Worten: der elastische Widerstand ist nach dieser Theorie keine atomdynamische, sondern eine kinetisch-statistische Erscheinung, also ein Ausdruck der Tendenz des Systems, aus dem weniger wahrscheinlichen, geordneten in den wahrscheinlicheren, ungeordneten Zustand überzugehen (Tendenz zur Entropiezunahme im Sinne Boltzmann's). Mit dieser Auffassung ist implizite auch eine neuartige Deutung des thermoelastischen Gough-Joule-Effektes gegeben: Trotz des in den letzten Jahren erfolgten Ausbaues der kinetischen Theorie ist bisher für diese Wärmetönun-

gen keine besondere, ihre Herkunft andeutende Bezeichnung — in Analogie etwa zur „Kristallisationswärme" oder „Schmelzwärme" — eingeführt worden. Ich möchte deshalb hiermit für die exotherme Dehnungswärme der kautschukartig-elastischen Körper — soweit sie nicht aus Kristallisationsvorgängen stammt — die Bezeichnung „Molekül-Orientierungswärme" oder kurz „Orientierungswärme", für die endotherme Entspannungswärme — soweit sie nicht aus Schmelzvorgängen stammt — die Bezeichnung „Desorientierungswärme" vorschlagen.

Wenn ich auch im Falle des Kautschuks von „Schwingungen in einem flüssigen Medium" gesprochen habe, so könnte dies bei oberflächlicher Betrachtung unzutreffend erscheinen, da der Kautschuk im gewöhnlichen Sinne nicht flüssigkeitshaltig ist. Jedoch hat die quantitative Bearbeitung der kinetischen Theorie durch W. Kuhn (30) neuerdings gerade die Berechtigung dieser Auffassung auch für den Kautschuk ergeben, der „ein Mittelding zwischen einer Flüssigkeit und einem ideal festen Körper vorstellt".

In einer späteren zusammenfassenden Darstellung (25) suchte ich die kinetische Theorie der kautschukartigen Elastizität in der von mir gegebenen ursprünglichen Fassung durch die nebenstehende schematische Zeichnung zu verdeutlichen. Fig. 6a „zeigt eine aus 6 Reihen von je 6 länglichen Molekülen bestehende Faser mit annähernder Parallelorientierung der Moleküle", Fig. 6b „zeigt das gleiche Faserstück im Zustande einer durch starke thermische Pendelschwingungen aufgehobenen Orientierung der Moleküle". In der ersten Fassung der kinetischen Theorie bilden die starren Moleküle also thermisch bewegliche Molekülketten. Die Theorie ist älter als der Begriff des in sich beweglichen Kettenmoleküls.

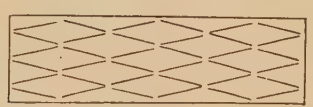


Fig. 6a

Fig. 6b

Fig. 6a und b. Die Figur zeigt schematisch die ursprünglich stäbchenförmig-starr gedachten, in der Längsrichtung zu Fasern miteinander verbundenen Moleküle eines kautschukartig-elastischen Gebildes (elastisches Nackenband) im Zustande schwacher Schwingungen bei tieferer (6a) und starker Schwingungen bei höherer (6b) Temperatur. Ergebnis der Temperaturerhöhung: negative Ausdehnung in longitudinaler, positive in transversaler Richtung [Wöhlisch (25)].

K. H. Meyer (31) versuchte noch im Jahre 1929 die thermischen Längenänderungen des elastischen Nackenbandes rein dynamisch zu deuten: Durch die mit jeder Erwärmung bekanntlich verbundene Entquellung des Materials sollten nämlich die inneren Anziehungskräfte der vorher solvatisierten Gruppen zur Wirkung gelangen. Daß diese Auffassung niemals in der Lage ist, das thermoelastische Verhalten des Nackenbandes zu erklären, ergibt sich u. a. aus folgenden bisher noch nicht veröffentlichten eigenen Versuchen:

Aus dem elastischen Nackenbande wurden Streifen von einigen Zentimetern Länge und einigen Millimetern Dicke geschnitten, derart, daß bei einem Teil der Streifen die Längsrichtung parallel der Faserrichtung des Nackenbandes (Longitudinalstreifen), bei den andern senkrecht zur Faserrichtung (Transversalstreifen) verlief. Bei allen Streifen wurde die Länge im frischen, wasserhaltigen Zustande sowie nach isothermer Entquellung durch völlige Austrocknung im Vakuumexsikkator bestimmt. Es ergab sich dabei, daß durch den Wasserverlust die Longitudinalstreifen im Mittel um nur 6,33 Proz., die Transversalstreifen dagegen um 26,6 Proz. der Ausgangslänge abgenommen hatten. Das elastische Gewebe erfährt also bei der Entquellung in transversaler Richtung eine viel stärkere Abnahme der Dimensionen als in longitudinaler Richtung. Da schon die mit einer zweifellos nur geringfügigen Entquellung verbundene Erwärmung des Nackenbandes von 0 auf 20° C, wie oben erwähnt (vgl. Fig. 3), eine Verkürzung in longitudinaler Richtung um 10 Proz. der Ausgangslänge herbeiführt, während völlige isotherme Entquellung nur zu einer Verkürzung um 6,33 Proz. führt, so kann Entquellung niemals die Ursache der thermischen Verkürzung in longitudinaler Richtung sein. Das gleiche Ergebnis folgt aus der Tatsache, daß bei der Erwärmung sich das Nackenband in transversaler Richtung ausdehnt (vgl. Fig. 3), während Entquellung unter allen Umständen zu einer Abnahme der transversalen Dimensionen führt.

IV. Bestätigung und Ausbau der kinetischen Theorie der kautschukartigen Elastizität.

Im Jahre 1932 verließ K. H. Meyer die früher von ihm und Mark (16) in sehr spezieller Form vertretene atomdynamische Theorie der Elastizität des Kautschuks und schloß sich als erster der allgemeinen kinetischen Theorie der kautschukartigen Elastizität an [Meyer, v. Susich und Valkó (32)]. Vor allem die bereits erwähnte Tatsache, daß chemisch ganz verschiedene Verbindungen die gleichen kautschukartig-elastischen Eigenschaften aufweisen können, scheint die Autoren dazu veranlaßt zu haben, jede Anlehnung an eine bestimmte chemische Konstitution zu vermeiden. Dabei ist auch für Meyer,

v. Susich und Valkó ebenso wie schon für Wöhlisch und alle späteren Bearbeiter der kinetischen Theorie das Hauptargument zugunsten der neuen Auffassung das allen kautschukartig-elastischen Körpern gemeinsame anomale thermoelastische Verhalten.

Meyer, v. Susich und Valkó berühren die erste Formulierung der kinetischen Theorie durch Wöhlisch (17), deren Grundgedanken sie doch übernommen haben, nur ganz flüchtig, und zwar in einer im wesentlichen ablehnenden Form. Es geschieht dies mit folgenden Worten:

„Vor einiger Zeit hat Wöhlisch gelegentlich einer Untersuchung der elastischen Eigenschaften des Nackenbandes den Gedanken ausgesprochen, daß es die unregelmäßigen Schwingungen der durch die Dehnung geordneten Moleküle sind, welche den Ausgleich der Anisotropie erstreben und dadurch die Kontraktion eines gedehnten Nackenbandstreifens hervorrufen. Man kommt aber nicht aus, wenn man nur die Translationsbewegungen der großen Moleküle berücksichtigt; man muß zur Erklärung des Phänomens auch noch die Bewegungen der Molekülteile heranziehen."

Diese Sätze enthalten einige sehr wesentliche Unstimmigkeiten:

1. Ich habe den Gedanken einer kinetischen Deutung der elastischen bzw. thermoelastischen Eigenschaften nicht nur für das Nackenband, sondern in voller Erkenntnis seiner allgemeineren Bedeutung ausdrücklich auch für den Fall des Kautschuks und der Gelatine ausgesprochen.

2. Für den Fall des Nackenbandes brauchen die Moleküle nicht erst durch Dehnung geordnet zu werden. Dies ist, worauf ich hingewiesen habe, nur beim Kautschuk und den Gelatinegallerten der Fall.

3. Die Ausführungen von Meyer, v. Susich und Valkó über „Translationsbewegungen großer Moleküle" sind geradezu irreführend und geeignet, bei einem mit meiner Arbeit nicht bekannten Leser den Eindruck zu erwecken, daß meine erste Fassung der kinetischen Theorie eine falsche Grundvorstellung enthalte, die erst von K. H. Meyer und Mitarbeitern berichtigt worden wäre. In Wirklichkeit habe ich jedoch, wie das vollständige Zitat auf S. 245 zeigt, von Translationsbewegungen nirgends gesprochen, und zwar mit gutem Grund: hat man doch unter diesem Begriff nach physikalischem Sprachgebrauch Bewegungen zu verstehen, bei denen die Schwerpunkte der — in diesem Falle länglichen — Moleküle unter Vermeidung von Drehbewegungen, somit unter Beibehaltung der ursprünglichen Molekülrichtung, verlagert werden. Aus dem in meiner Formulierung (vgl. das Zitat auf S. 245) enthaltenen Passus, daß: „die unregelmäßigen Schwingungen der Micelle bzw. Moleküle der Orientierung in einer Richtung entgegenwirken" geht nun aber ganz eindeutig hervor, daß ich gerade keine Translationsbewegungen, sondern eben Dreh- oder Pendelschwingungen gemeint habe, wie ich dies in meiner zweiten Veröffentlichung zur kinetischen Theorie an Hand der hier bereits besprochenen schematischen Fig. 6a und b näher auseinandergesetzt habe. Ganz abgesehen von der Frage nach der Form der Molekülbewegungen ist aber auch die oben angeführte Behauptung von Meyer, v. Susich und Valkó „man muß zur Erklärung des Phänomens auch noch die Bewegungen der Molekülteile heranziehen" unzutreffend, wie W. Kuhn (33) in jüngster Zeit zeigen konnte: vielmehr ist auch auf Grund der in meiner ersten Fassung der kinetischen Theorie enthaltenen Vorstellung thermisch beweglicher Molekülketten mit starren Einzelmolekülen eine Deutung des elastischen und thermoelastischen Verhaltens kautschukartig elastischer Körper durchaus möglich. Näheres hierüber findet sich auf S. 253. Im übrigen verweise ich auf die Fußnote[1]).

Selbstverständlich bedeutet an sich die Einführung der modernen Vorstellung in sich beweglicher Faden- oder Kettenmoleküle durch Meyer, v. Susich und Valkó einen wertvollen Ausbau der kinetischen Theorie der kautschukartigen Elastizität. Die Autoren folgen dabei einem Gedanken von Haller (112), der zur Deutung der Solvatationserscheinungen angenommen hatte, daß die Faden- oder Kettenmoleküle lyophiler Kolloide nicht starr und geradlinig sind, sondern infolge der freien Drehbarkeit und Biegsamkeit der Valenzbindungen in gekrümmten und aufgerollten Formen existieren können. Infolge der Wärmebewegungen soll eine fortwährende Formveränderung der Moleküle entsprechend einer intramolekularen vibrierenden Brownschen Bewegung stattfinden. Ist wirklich im Sinne der allgemeinen kinetischen Theorie — unabhängig davon, ob Molekülketten mit starren Einzelmolekülen oder bewegliche Kettenmoleküle vorliegen — der elastische Widerstand gegen Dehnung eine rein molekularkinetische Erscheinung, so ist zu verlangen, daß die elastische Zugspannung eines bei konstanter Länge gehaltenen, um einen bestimmten Betrag gedehnten Materialstreifens analog dem Druck eines bei konstantem Volum gehaltenen Gases proportional der absoluten Temperatur zunimmt. Meyer, v. Susich und Valkó konnten dies experimentell am Kautschuk bestätigen und damit einen wichtigen Beweis für die Richtigkeit der kinetischen Theorie erbringen. Nicht zutreffend sind dagegen die Vorstellungen, welche sich die Autoren über die Einzelheiten des zur Zugspannung führenden

[1]) In mehreren späteren, mir erst kürzlich bekannt gewordenen, in französischer Sprache verfaßten Arbeiten von K. H. Meyer und Mitarbeitern (34, 35, 36) wird der Gedanke der kinetischen Theorie der kautschukartigen Elastizität in objektiv unrichtiger Weise Meyer, v. Susich und Valkó (32) zugeschrieben. Es wird dabei streng vermieden, meine beiden Herrn K. H. Meyer genauestens bekannten Arbeiten auch nur mit einem Wort zu erwähnen. Herr Werner Kuhn (33, 37, 38) hat unlängst die Frage nach der Priorität in dieser Angelegenheit mehrfach in dankenswerter Weise richtiggestellt.

molekularkinetischen Mechanismus machen. Sie fassen ihre Anschauungen in dieser Frage folgendermaßen zusammen:

„Zur Erklärung der elastischen Eigenschaften wird angenommen, daß in den gespannten Gebilden, die die Tendenz zur Kontraktion haben, in der Dehnungsrichtung orientierte, sehr lange Hauptvalenzketten vorliegen. Ein wesentlicher Teil des Wärmeinhalts dieser Ketten besteht in Rotations- und Deformationsbewegungen der einzelnen Atomgruppen quer zur Molekülachse, während die Valenzschwingungen in Richtung der Molekülachse einen geringeren Wärmeinhalt aufweisen. Die Querbewegungen führen zu unregelmäßigen Stößen der einzelnen Ketten gegeneinander quer zur Dehnungsrichtung. Daraus ergibt sich ein Abstoßungsdruck quer zu dieser Richtung, der die Zugspannung hervorruft. Der Temperaturkoeffizient der Spannung steht mit dieser kinetischen Auffassung in Einklang."

Der Grundgedanke dieses Mechanismus, daß die Zugspannung in der Längsrichtung indirekt durch einen seitlich gerichteten inneren Abstoßungsdruck zustande kommen soll, hat kürzlich durch W. Kuhn (39) eine Ablehnung erfahren:

„Diese Vorstellung ist insofern unzutreffend, als in einem z. B. in Luft ausgespannten Kautschukfaden kein seitlicherDruck, sondern nur ein Zug in der Längsrichtung ausgeübt wird und daß daher auch im Kautschukfaden selbst kein unmittelbares Bestreben, sich seitlich auszudehnen, vorhanden sein kann. Es gibt vielmehr nur ein Bestreben, sich in der Längsrichtung zusammenzuziehen. Selbstverständlich erfolgt, da das Volumen des Fadens konstant bleibt, bei der Zusammenziehung eine Verdickung. Die beobachtete Spannung ist aber eine Zugspannung und das ist sie auch kinetisch, also hinsichtlich der Art und Weise, wie ein hervorgehobenes Molekül seine Umgebung beklopft." [Vgl. hierzu auch W. Kuhn (33).]

Eine besonders originelle und in ihrer theoretischen Durcharbeitung für die Thermodynamik und damit indirekt auch für die kinetische Theorie des Kautschuks äußerst wichtige Leistung ist die Erfindung des sog. „Kautschukpendels" durch Wiegand (40).

Es ist dies eine auf Grund eines umkehrbaren Carnot'schen Kreisprozesses periodisch arbeitende Wärmekraftmaschine, bei der ein gedehntes Kautschukband die Stelle der bei den gewöhnlichen Wärmekraftmaschinen durch ihre Ausdehnung Arbeit leistenden Dämpfe oder Gase vertritt. Der von vornherein gedehnte Kautschuk nimmt zunächst bei höherer Temperatur T_1 eine ihm von einer elektrischen Heizvorrichtung (Heizsonne) zugeführte Wärmemenge Q auf. Er entspannt sich sodann unter Leistung äußerer Arbeit und wird in diesem Zustande auf eine tiefere Temperatur T_2 gebracht. Bei dieser Temperatur wird er unter Zufuhr äußerer Arbeit wieder ausgedehnt, wobei er Gough-Joule'sche Wärme an die Umgebung abgibt. Schließlich bedarf es nur noch der Wiedererwärmung des gedehnten Kautschuks auf die Anfangstemperatur T_1, um den Krefsprozeß zu beschließen. Nach den Carnot'schen Grundsätzen kann dann von der bei der höheren Temperatur aufgenommenen Wärmemenge Q günstigsten Falles der Bruchteil $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$ in nutzbare Arbeit verwandelt werden. Die Arbeitsleistung des Kautschuks dient dazu, um eine mit verstellbaren Laufgewichten versehene, an einer horizontalen Schneide aufgehängte Eisenstange in pendelnde Bewegung zu versetzen. Ein derartiges Kautschukpendel ist im Deutschen Museum in München aufgestellt. Bezüglich der technischen Einzelheiten verweise ich auf die Originalliteratur und das Referat von Hock (1).

In einer für die Thermodynamik der Zustandsänderungen des Kautschuks grundlegenden Arbeit über das Kautschukpendel gelang es dann Wiegand und Snyder (41), eine Beziehung zwischen den Änderungen der inneren Energie und den Temperaturkoeffizienten der Zugkraft des Kautschuks abzuleiten. Die Auswertung dieser Beziehung erlaubt es — das ist der große Fortschritt, den diese Arbeit bringt — quantitative Aussagen über Energieänderungen bei der reversiblen Dehnung und Entspannung des Kautschuks ohne irgendwelche kalorimetrischen Messungen zu machen. Ich gehe hier wegen der hohen Bedeutung dieser Ergebnisse auf die Arbeit von Wiegand und Snyder besonders ausführlich ein[2]).

Es sei in der folgenden Darstellung T die absolute Temperatur, K die Zugkraft in Gramm, L die Länge des Kautschukstreifens in Zentimetern, Q die absorbierte Wärme in Kalorien, E der Energiegehalt des Kautschuks in Kalorien, $A = -K \cdot dL$ die bei der Kontraktion des Kautschuks geleistete Arbeit und $S = \frac{Q}{T}$ die Entropie.

Ausgehend von den Grundgleichungen des I. und II. Hauptsatzes der Thermodynamik gelangen Wiegand und Snyder zu der für reversible Zustandsänderungen gültigen Beziehung

$$\left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_T = K - T\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L \qquad [1]$$

oder

$$K = \left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_T + T\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L, \qquad [2]$$

was man abgekürzt in der Form

$$K = a + bT \qquad [3]$$

[2]) Die Arbeit von Wiegand und Snyder ist leider, wohl weil sie an schwer zugänglicher Stelle erschienen ist, im deutschen einschlägigen Schrifttum durchaus nicht nach Gebühr bekannt geworden. Soweit sie überhaupt erwähnt wird, sind die Referate über sie durchaus unzulänglich und geben keinen Begriff von ihrer wahren Bedeutung. In einigen Arbeiten von K. H. Meyer (36, 42, 43) begegnet man zwar den von Wiegand und Snyder abgeleiteten thermodynamischen Gleichungen, und diese werden auch erfolgreich zu Aussagen über die Energieänderungen kautschukartiger Systeme ausgewertet. Es findet sich dagegen keinerlei Hinweis auf die Arbeit von Wiegand und Snyder.

schreiben kann. Unter der Voraussetzung der Konstanz von a und b wäre hiernach die Kraft eine lineare Funktion der Temperatur. Ferner gilt nach Wiegand und Snyder

$$\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L = -\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T. \qquad [4]$$

Die Grundgleichung [1] gestattet es, aus Messungen der Kraft K bei verschiedenen Dehnungsgraden und verschiedenen Temperaturen die Größe $a = \left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_T$, d. h. die Änderung der inneren Energie pro cm Dehnungszuwachs, als Funktion des Dehnungsgrades zu bestimmen, d. h. ohne thermische Messungen Aussagen darüber zu machen, in welcher Weise sich die innere Energie des Kautschuks im Verlaufe einer reversiblen Dehnung ändert.

Die Art der Auswertung der Gleichung [1] wird am besten an Hand eines Beispiels ersichtlich.

Gegeben seien die gemessenen Daten der folgenden Tabelle V:

Tabelle V.

Dehnungsgrad Proz.	Zugkraft K (Gramm) bei den Temperaturen 24° C = 297° abs.	74° C = 344° abs.
346	172	220
435	231	282

Es beträgt demgemäß:

$\partial T = 74 - 24 = 50°$

$\partial K = 220 - 172 = 48$ g für 346 Proz. Dehnung

$= 282 - 231 = 51$ g für 435 Proz. Dehnung

$\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L = \frac{48}{50}$ für 346 Proz. Dehnung

$= \frac{51}{50}$ für 435 Proz. Dehnung

Einsetzen dieser Werte in die Gleichung [1] ergibt für 346 Proz. Dehnung:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_T = 172 - 297\left(\frac{48}{50}\right) \text{ g}$$
$$= -113 \text{ g}$$

und für 435 Proz. Dehnung:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_T = 231 - 297\left(\frac{51}{50}\right) \text{ g}$$
$$= -72 \text{ g}$$

Aus den Einzelwerten von $\left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_T$ und $\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L$ ergibt sich die funktionelle Abhängigkeit der beiden Größen von der Dehnung, die für eine bestimmte Kautschuksorte aus Fig. 7 zu ersehen ist. Wir haben hier das interessante Ergebnis, daß für schwache Dehnungen bis herauf zu etwa 350 Proz. die Größe $\left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_T$ einen kleinen positiven Wert aufweist, was einen Anstieg der inneren Energie bei der Dehnung bedeutet. Dann schneidet die Kurve die Null-Linie, so daß bei diesem Dehnungsgrad die innere Energie unabhängig von der Länge ist. Der Kautschuk verhält sich jetzt also analog einem idealen Gas, bei dem die innere Energie nach dem Joule'schen Gesetz bei konstanter Temperatur vom Volum unabhängig ist, also $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$ gilt. Sodann wird $\left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_T$ negativ; wir gelangen in den Dehnungsbereich, in welchem die innere Energie entsprechend den kalorimetrischen Messungen von Hock (1, 6, 7) mit steigender Dehnung stark abnimmt. Schließlich steigt $\left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_T$ nochmals an, um bei sehr hohen Dehnungsgraden wieder positiv zu werden.

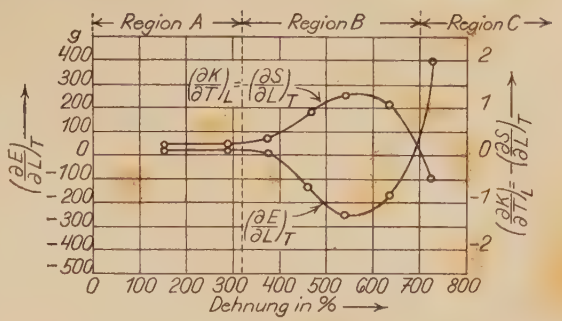


Fig. 7. Die thermodynamischen Regionen A, B und C bei der Dehnung des vulkanisierten Kautschuks gemäß der Abhängigkeit der thermodynamischen Funktionen $\left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_T$ und $\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L = -\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T$ von der prozentualen Dehnung.
[Nach Wiegand und Snyder (41)].

Betrachten wir noch etwas genauer den Fall

$$a = \left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_T = 0.$$

Die Wiegand-Synder'sche Gleichung [2] nimmt für diesen Fall die einfachere Gestalt

$$K = \left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L \cdot T = b\,T$$

an, d. h. die Kraft ist jetzt der absoluten Temperatur direkt proportional, ein Befund, der von K. H. Meyer und Mitarbeitern (32, 35) erhoben wurde. In einem K, T-Diagramm, welches die Kraft als Funktion der absoluten Temperatur enthält, muß die Tangente an die Kurve in diesem Falle durch den absoluten Nullpunkt gehen [vgl. K. H. Meyer und Ferri (42), Meyer, Lotmar und Pankow (36)].

Gemäß der Wiegand-Snyder'schen Gleichung [4] kann man jetzt auch schreiben

$$K = -\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T \cdot T.$$

Für die Arbeitsleistung erhält man die einfache Beziehung

$$K \cdot dL = -dS \cdot T,$$

oder, da $dS = \frac{dQ}{T}$, auch

$$K \cdot dL = dQ.$$

Dies besagt, daß im Gebiet der Unabhängigkeit der inneren Energie von der Länge bzw. der direkten Proportionalität zwischen Kraft und absoluter Temperatur wie bei einem idealen Gas die Arbeitsleistung quantitativ auf Kosten der absorbierten Wärme bzw. der ihr entsprechenden Entropieänderung erfolgt. Dehnung ist mit einer Entropieabnahme, Kontraktion mit einer Entropievermehrung verknüpft.

Ist $a = \left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_T > 0$, so würde die Tangente des K, T-Diagramms die im absoluten Nullpunkt errichtete Ordinate auf dem positiven Ast schneiden. Die innere Energie nimmt mit steigender Dehnung zu, wie dies bei den gewöhnlichen Festkörpern der Fall ist. Dagegen deutet ein unterhalb des Koordinatenanfangspunktes gelegener Schnittpunkt der Tangente des K, T-Diagramms mit der Nullordinate den Fall $a = \left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_T < 0$ an. Die innere Energie nimmt mit steigender Dehnung ab, wie dies bei den durch Dehnung kristallisierenden Materialien der Fall ist, wenn die abgegebene Kristallisationswärme größer ist als die aufgenommene Arbeit [vgl. Hock (1, 6, 7)].

Wird in der Wiegand-Snyder'schen Gleichung [2]

$$b = \left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L = -\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = 0,$$

so bedeutet dies im K, T-Diagramm, daß die Tangente parallel zur Abszisse verläuft. Gleichung [2] geht über in

$$K = \left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_T = a,$$

und für die Arbeit gilt

$$K \cdot dL = dE.$$

Der Vorgang der isothermen Längenänderung verläuft also in diesem Falle so, daß alle Arbeit auf Kosten der inneren Energie geleistet wird. Es muß dann natürlich gelten

$$dQ = 0.$$

Letzteres folgt direkt ja auch aus der Voraussetzung $-\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = 0$, nach der die Entropie $S = \frac{Q}{T}$ keine Änderung bei der Längenänderung erfährt.

Auf Grund des Verhaltens der inneren Energie bei der Dehnung unterscheiden Wiegand und Snyder drei verschiedene Regionen A, B und C der Dehnungskurve (vgl. Fig. 7). In Region A, die bei etwa 300 Proz. Dehnung endet, entspricht das thermodynamische Verhalten des Kautschuks im wesentlichen dem einer Stahlfeder. Hier findet bei der Dehnung fast kein Wärmeaustausch mit der Umgebung statt. Die innere Energie nimmt bei der Dehnung um einen kleinen Betrag zu. Der Gough-Joule-Effekt fehlt oder ist sehr klein. Das Material ist in diesem Bereich nicht zur Verwendung in einer Kautschuk-Wärmekraftmaschine (z. B. Wiegand's Kautschukpendel) geeignet. In thermodynamischer Beziehung gilt angenähert

$$dQ = 0$$
$$dA = K \cdot dL = dE,$$

d. h. die geleistete Arbeit stammt aus der Abnahme der potentiellen inneren Energie.

In Region B herrscht der Gough-Joule-Effekt, und hier ist das Material zur Verwendung in einer Kautschuk-Wärmekraftmaschine geeignet. In Region B kommt es mit steigender Dehnung zu tiefgreifenden Änderungen der inneren Struktur des Kautschuks. In thermodynamischer Hinsicht verhält sich der Kautschuk in diesem Bereich wie ein Gas, insofern die Arbeit aus aufgenommener Wärme stammt, jedoch nicht wie ein ideales Gas, da die beim Strecken entwickelte Wärme größer ist als die geleistete Arbeit. Wiegand und Snyder sind der Ansicht, daß in Region B durch die Dehnung des Materials starke Druckkräfte auftreten, welche die Bildung einer festen Phase von orientiertem oder kristallinischem Charakter unter Entwicklung einer entsprechenden latenten Wärme bewirken. Sie verweisen im Hinblick auf die angenommenen Druckkräfte auf die [Feuchter (44), Hock (1, 4)] Dichtezunahme des Kautschuks bei der Dehnung.

Region C ist durch das fast vollkommene Fehlen reversibler Effekte gekennzeichnet. Der Gough-Joule-Effekt ist jetzt verschwunden. In diesem Bereich soll die Erscheinung der inneren Reibung eine wichtige Rolle spielen.

Nach K. H. Meyer und Ferri (35) erstreckt sich der Bereich der direkten Proportionalität zwischen elastischer Kraft und absoluter Temperatur bei einer von ihnen untersuchten Kautschuksorte mit 8 Proz. Schwefelgehalt von etwa —50° bis zu +70° C und zwar für Dehnungen bis zu etwa 350 Proz. der Ausgangslänge.

Wie bereits bei Besprechung der Grundgleichung von Wiegand und Snyder (41) erwähnt, bedeutet dieser Befund, daß die dem Material zugeführte Arbeit quantitativ in Wärme umgewandelt wird, der Kautschuk somit bei der Dehnung keine Änderung seiner inneren Energie, sondern nur eine Abnahme der Entropie erfährt. Er stellt somit eine starke Stütze für die kinetisch-statistische Auffassung der kautschukartigen Elastizität vor.

Durch die Erscheinung der Kristallisation des Kautschuks werden nach Meyer und Ferri die Beziehungen zwischen Temperatur und elastischer Kraft komplizierter. Während der ziemlich langsam verlaufenden Kristallisation kommt es zu einem Absinken der Kraft, während der Schmelzung der

Kristallite — ich verweise hier auf die Analogie zum Verhalten des Kollagens (Kap. V) — zu einer Vermehrung der Kraft. Wichtig in Hinblick auf die Analogie zum Kollagen ist auch die Beobachtung von Meyer und Ferri, daß durch starke Abkühlung die Kristallisation des Kautschuks außerordentlich verzögert werden kann. In scheinbar paradoxer Weise führt dann erst eine Erhöhung der Temperatur — natürlich nicht über den Schmelzpunkt der Kristallite hinaus — zu einem Zustandekommen der Kristallisation.

Auch Hauk und Neumann (45) untersuchten die Kraft des bei konstanter Länge gehaltenen Kautschuks in ihrer Temperaturabhängigkeit an drei Arten von Vulkanisaten, wobei besonderer Wert darauf gelegt wurde, durch wiederholte Vorwärmung auf 70° C die störende Erscheinung der Kautschukkristallisation auszuschalten. Die von der kinetischen Theorie geforderte Proportionalität der Kraft mit der absoluten Temperatur konnte auch von Hauk und Neumann in allen Fällen bestätigt werden. Der Temperaturkoeffizient der Kraft $\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L$ erwies sich als abhängig vom Vulkanisationsgrad, in dem Sinne, daß er mit steigender Vulkanisation abnimmt. Endlich gelangten die Autoren zu einer vollständigen Bestätigung der Angaben von Wiegand und Snyder (41) über den Verlauf der Funktion $\left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_T$ in Abhängigkeit vom Dehnungsgrad.

Nach Houwink (46), der grundsätzlich der kinetischen Theorie der Kautschukelastizität zustimmt, darf aus dem Befund $\left(\frac{\partial E}{\partial L}\right)_T = 0$ nicht ohne weiteres gefolgert werden, daß bei der Dehnung des Kautschuks keine Anziehungskräfte überwunden und keine Valenzwinkel verzerrt werden. Auf Grund eines von Mack (47) aufgestellten, dem von Fikentscher und Mark (15) ähnlichen Molekülmodells des Kautschuks nimmt Houwink an, daß im Kautschuk bei der Dehnung positive und negative Änderungen der potentiellen inneren Energie stattfinden, die einander gerade kompensieren. Bei isothermer Dehnung sollen Rotation und Valenzverzerrung eine Zunahme der inneren Energie, Kondensation (= Vergrößerung der Zahl von H—H-Kontakten zwischen benachbarten Molekülen) und Kristallisation eine Abnahme der inneren Energie herbeiführen. Houwink weist darauf hin, daß im Gegensatz zu der Annahme von K. H. Meyer das Vorhandensein langer biegsamer Kettenmoleküle nicht unerläßliche Vorbedingung für kautschukartige Elastizität sei, da es genug Beispiele für kautschukartige Körper von dreidimensionaler Feinstruktur gebe, z. B. Phenolaldehydharze im B-Zustand [vgl. auch Houwink (48)].

Mark (49) hat an Hand der auch von ihm übernommenen kinetischen Theorie der kautschukartigen Elastizität auf die Analogien im Verhalten der Gase und des Kautschuks hingewiesen. Er unterscheidet zwischen idealem und realem Kautschuk in Analogie zu den idealen und realen Gasen. Der ideale Zustand des Kautschuks liegt in jenem Dehnungsbereich vor, in dem die Kraft der absoluten Temperatur proportional und die innere Energie unabhängig von der Länge ist. In Analogie zu den Gasen muß man beim Kautschuk die spezifischen Wärmen bei konstanter Spannung c_σ und bei konstanter Länge c_L und weiterhin isotherme und adiabatische Zustandsänderungen unterscheiden.

Mark's Mitarbeiter Hauk und Neumann (50) haben dann Dehnungskurven des Kautschuks unter adiabatischen und isothermen Bedingungen aufgenommen. Die Dehnungsdauer der adiabatischen Dehnungen lag unter 1 Sekunde, die Längenänderungen des Kautschuks und der dehnenden Feder wurden kinematographisch registriert. Da die bei adiabatischer Dehnung des Kautschuks entwickelte positive Dehnungswärme die Spannung des Kautschuks steigern muß, so ist bei derartigen Versuchen von vornherein zu erwarten, daß die Spannungen bei adiabatischer Dehnung höher sein werden als bei einer gleichstarken isothermen Dehnung. Dies haben Hauk und Neumann auch gefunden, jedoch ist der Spannungsüberschuß bei adiabatischer Dehnung über Erwarten groß. Um den gefundenen Spannungsüberschuß durch Temperaturerhöhung zu erklären, müßte sich der Kautschuk bei adiabatischer Dehnung auf Temperaturen über 100° C erwärmen, während die wirkliche Temperaturerhöhung, die von den Autoren nicht besonders gemessen wurde, in der Größenordnung einiger Zehntelgrade liegt. Es muß daher nach einer andern Erklärung gesucht werden, die nach Hauk und Neumann vielleicht darin besteht, daß bei rascher Dehnung die Ketten der Kautschukmoleküle in verknäueltem Zustande mitgerissen werden. Die dadurch bedingte gegenseitige Behinderung der Moleküle wirke sich im Sinne einer Quasi-Vernetzung durch Viskosität aus und habe eine ähnliche Wirkung wie stärkere Vulkanisation.

In einer theoretischen Untersuchung über die innermolekulare Statistik von Kettenmolekülen gelang es Guth und Mark (51), die von K. H. Meyer und Mitarbeitern (32, 35) nachgewiesene direkte Proportionalität der Kautschukspannung und der Temperatur auf Grund von Überlegungen über die Entropie der Moleküle rechnerisch abzuleiten. Die Autoren vergleichen wegen der für die Stäbe einer Kette angenommenen freien Drehbarkeit das Kettenmolekül mit einem Gas. Es tritt sodann an Stelle des nach außen wirkenden Gasdruckes p die in der Längsrichtung des Kettenmoleküls nach innen wirkende Zugspannung $-\sigma$, und an Stelle des Gasvolums V die statistische Länge des Systems L. Alle thermodynamischen

Beziehungen bleiben im übrigen erhalten. Daher gilt für die Arbeit anstatt $dA = p \cdot dV$ die Beziehung

$$dA = -\sigma \cdot dL.$$

An Stelle der die Zustandsgleichung der Gase bei bekannter Entropie liefernden Beziehungen

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E \text{ und } \frac{1}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V,$$

in denen S die Entropie und E die innere Energie bedeuten, treten die analogen Beziehungen

$$-\frac{\sigma}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_E \text{ und } \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_L.$$

Da nach Boltzmann die Entropie der Wahrscheinlichkeit W proportional ist, also

$$S = k \cdot \ln W$$

gilt, so erhält man für das Kettenmolekül

$$-\frac{\sigma}{T} = k\left(\frac{\partial \ln W}{\partial L}\right)_E \text{ und } \frac{1}{T} = k\left(\frac{\partial \ln W}{\partial E}\right)_L.$$

Weitere Überlegungen führen schließlich für den Fall, daß die statistische Länge L des Kettenmoleküls sehr klein ist gegenüber der Länge $n \cdot l$ im völlig gestreckten Zustande (n ist die Anzahl der Stäbe des Kettenmoleküls, l die Länge der einzelnen Stäbe) zu der Beziehung

$$\sigma = kT \cdot \frac{L}{n l^2},$$

also zu einem „temperaturabhängigen Hookeschen Gesetz".

In späteren Untersuchungen berechnete Mark (49) [vgl. hierzu auch Guth und Mark (52)] die Spannung σ eines einzelnen Kettenmoleküls des idealen Kautschuks zu

$$\sigma = kT\left[\frac{3(1-\cos\alpha)}{n l^2 (1+\cos\alpha)}\right] \cdot \delta l,$$

wobei α den Valenzwinkel und δl die Verlängerung des Moleküls gegenüber dem ungedehnten Zustand maximaler Wahrscheinlichkeit bedeuten. Bezeichnet man zur Vereinfachung den in eckiger Klammer stehenden Ausdruck mit K, so geht die Gleichung über in

$$\sigma = k\,TK \cdot \delta l.$$

Hier ist die Größe $k \cdot K \cdot T$ ein der absoluten Temperatur proportionaler Elastizitätsmodul, so daß also auch in dieser Gleichung die beim idealen Kautschuk zutreffende Proportionalität zwischen Spannung und absoluter Temperatur zum Ausdruck kommt. Unter der als Näherung zulässigen Annahme, daß sich die Gesamtentropie eines makroskopischen Kautschukstückes additiv aus den Einzelentropien der Kettenmoleküle zusammensetzt, erhält man für die makroskopische Spannung Σ eines Kautschukstückes mit Z Kettenmolekülen pro ccm

$$\Sigma = Z \cdot \sigma = Z\,k\,TK \cdot \delta l.$$

Bekanntlich hat bei idealen Gasen die Differenz zwischen den auf ein Mol bezogenen spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und bei konstantem Volum den Wert der Gaskonstante R. Für den Fall des Kautschuks ist, wie bereits erwähnt, zwischen den spezifischen Wärmen bei konstanter Spannung C_σ und bei konstanter Länge C_L zu unterscheiden. Die Größe K der obigen Gleichung hat hier pro ccm Kautschuk eine der Größe R der Gase entsprechende Bedeutung, nämlich $K = C_\sigma - C_L$.

Bezüglich einiger weiterer Arbeiten der Mark'schen Schule [Guth und Mark (53), Dostal (54), Pelzer (55)] verweise ich auf die Originalliteratur.

Ausgehend von der Grundvorstellung der kinetischen Theorie, daß die mechanische Spannung im gedehnten, nichtkristallisierenden Kautschuk nur zur Entropie des Materials in quantitativer Beziehung steht, stellte sich auch W. Kuhn (30, 56) die Aufgabe, auf Grund der statistischen Deutung der Entropie nach Boltzmann Aussagen über das mechanische Verhalten des Kautschuks zu machen. Es war hierfür erforderlich, die statistische Wahrscheinlichkeit der Moleküle im gestreckten Kautschuk mit derjenigen im ungestreckten Material zu vergleichen. Es wurden zu diesem Zweck für 1 ccm der Substanz die Entropien in den beiden Zuständen wiederum auf Grund der Boltzmann'schen Beziehung

$$S = k \ln W,$$

rechnerisch ermittelt. Der Berechnung wurde die Anschauung zugrunde gelegt, daß bei der Dehnung des Kautschuks die vorher in statistischer Weise regellos geknäuelten Fadenmoleküle eine Änderung ihrer Länge, Breite und Dicke erfahren. Diese Änderung der Form jedes einzelnen Moleküls ist wegen der freien Beweglichkeit der Molekülteile lediglich mit einer Entropieänderung verknüpft. Die Änderung der Gesamtentropie des ccm ist dann gleich der Summe der Einzelentropien der Moleküle.

Die Berechnung führt zu dem Ergebnis, daß bei einer durch den Dehnungsgrad γ gekennzeichneten Dehnung des Kautschuks von der Anfangslänge L_0 auf die Länge $L = L_0(1+\gamma)$ eine Entropieänderung

$$S - S_0 = -\frac{7}{2} G_0 k \gamma^2$$

erfolgt, wobei G_0 die Zahl der Fadenmoleküle pro ccm bedeutet und das negative Vorzeichen andeu-

tet, daß mit Zunahme der Dehnung eine Abnahme der Entropie verknüpft ist.

Für Substanzen, bei denen es während der Dehnung nicht zu einer Kristallisation durch Gleichrichtung größerer Gebiete kommt, konnte W. Kuhn weiterhin eine sehr interessante Beziehung des Elastizitätsmoduls E zur Dichte ϱ und dem Molekulargewicht M ableiten. Diese lautet

$$E = 7\,RT\,\frac{\varrho}{M},$$

wobei R die Gaskonstante ($R = 8{,}314 \cdot 10^7$ Erg/Grad) und T die absolute Temperatur bedeuten. Die direkte Proportionalität zwischen dem Elastizitätsmodul und der absoluten Temperatur ist lediglich ein spezieller Fall der allgemeinen Proportionalität zwischen der elastischen Spannung und der absoluten Temperatur, da der Elastizitätsmodul ja nichts anderes ist, als die elastische Spannung bei der Dehnung auf das Doppelte der Ausgangslänge (Dehnungsgrad $\gamma = 1{,}0$). Nach dieser Beziehung kann bei Kenntnis des Elastizitätsmoduls und der Dichte des Materials dessen Molekulargewicht berechnet werden. Bei einer Auswertung seiner Gleichung erhielt W. Kuhn für verschiedene Kautschuksorten Molekulargewichte zwischen 20000 und 100000, wobei $E = 20 - 100$ g/mm², $\varrho = 1{,}0$, $T = 300^0$ abs gesetzt wurden [vgl. W. Kuhn (57)].

Hinsichtlich der Beweglichkeit der Fadenmoleküle oder ihrer Teile muß man nach Kuhn (30) annehmen, daß Verschiebungen, die groß gegen den Atomdurchmesser sind, im Falle idealer Elastizität völlig fehlen. Dagegen dürften gewisse Relaxationserscheinungen, wie z. B. das allmähliche Absinken der Spannung bei konstantem Dehnungsgrad auf das Vorkommen von relativ zu den Atomabständen großen Verschiebungen der Fadenteile beruhen. Andererseits soll eine völlige Bewegungsfreiheit der Fadenteile für Abstände bestehen, die kleiner sind als die Atomdurchmesser. Diese völlige Beweglichkeit ist die Voraussetzung dafür, daß bei den kautschukartig-elastisch festen Substanzen die innere Energie unabhängig vom Dehnungsgrad ist. Kuhn sagt geradezu: „Der elastische Kautschuk stellt also ein Mittelding zwischen einer Flüssigkeit und einem ideal festen Körper dar. In bezug auf kleine Verschiebungen der Fadenmoleküle verhält er sich wie eine Flüssigkeit, in bezug auf größere Verschiebungen wie ein fester Körper.“ Der Vulkanisierungseffekt soll wahrscheinlich darin bestehen, daß es infolge der Herstellung von Schwefelbrücken zu einer Verhinderung der großen Verschiebungen bei Erhaltung der kleinen Verschiebungen kommt. Sehr starke Vulkanisierung soll schließlich zu einer Abnahme der im geschmolzenen Zustand als frei zu betrachtenden Fadenstücke führen. Dies ist gleichbedeutend mit einer Verringerung des Molekulargewichtes M und führt infolgedessen nach der Gleichung $E = 7\,RT\,\frac{\varrho}{M}$ zu einer Erhöhung des Elastizitätsmoduls, d. h. einer Verhärtung der Substanz. Wie bereits erwähnt, hatte Wöhlisch (17) schon in seiner ersten Formulierung der statistisch-kinetischen Auffassung der kautschukartigen Elastizität (vgl. Kap. III) wegen der zu fordernden hohen Beweglichkeit der Moleküle auch für den Fall des Kautschuks angenommen, daß die Schwingungen „in einem flüssigen Medium“ erfolgen.

In jüngster Zeit untersuchte W. Kuhn (33) auch die Frage, ob allein die Erscheinung der statistisch-kinetischen Konstellationsänderungen innerhalb eines Fadenmoleküls oder auch der von Wöhlisch (17) bei Aufstellung der kinetischen Theorie vorgeschlagene Mechanismus eines Desorientierungsbestrebens starrer Kristallite, Moleküle oder Mizellen zu quantitativ vergleichbaren elastischen Effekten führen könne. Kuhn kommt zu dem Ergebnis, daß

„bei Substanzen, in welchen sehr kleine anisotrope Kristallite vorkommen, wenigstens ein Teil der elastischen Kräfte auf das Desorientierungsbestreben der im gedehnten Stück parallel geordneten Kristallite zurückgeführt werden kann.“

Die wiederum mit Hilfe der statistischen Auffassung des Entropiebegriffes durchgeführte Berechnung führt zu einer Beziehung für den Elastizitätsmodul, die sich von der Kuhn'schen Gleichung $E = 7\,RT\,\frac{\varrho}{M}$ nur durch einen Zahlenfaktor unterscheidet. Es ist nämlich der durch Kristallitdesorientierungsbestreben zustande kommende Elastizitätsmodul

$$E_k = \frac{9}{5}\,RT\,\frac{\varrho}{M_k},$$

wobei M_k das mittlere auf Sauerstoff $= 16$ bezogene Molekulargewicht des einzelnen Kristalliten bedeutet. Wie Kuhn bemerkt, wird allerdings der Fall, daß eine Substanz ausschließlich aus Kristalliten ohne Bindemittel besteht, kaum zu verwirklichen sein. Bei Berücksichtigung der Anwesenheit eines Bindemittels erhält Kuhn für den Elastizitätsmodul die etwas abgeänderte Beziehung

$$E_k = \frac{9}{5}\,RT\,\frac{p_k}{M_k},$$

in welcher p_k die in 1 ccm des Stoffes enthaltene

Anzahl Gramm kristallisierter Substanz bedeutet. In ähnlicher Weise muß auch für ein Präparat, welches neben niedrig-molekularen Verbindungen p_f Gramm Fadenmoleküle in 1 ccm Substanz enthält, die Kuhn'sche Gleichung $E = 7\,RT\,\frac{\varrho}{M}$ verändert werden in:

$$E_f = 7\,RT\,\frac{p_f}{M_f}.$$

Setzt man $p_k = p_f$ und $M_k = M_f$, d. h. vergleicht man eine Substanz, die pro ccm p_k Gramm Kristallite vom Molekulargewicht M_k enthält mit einer Substanz, die pro ccm ebensoviele Gramm statistisch geknäuelter Fadenmoleküle vom gleichen Molekulargewicht enthält, so ergibt sich

$$\frac{E_k}{E_f} = \frac{9/5}{7} = 0{,}257.$$

Es ist also der auf Kristallitdesorientierungsbestreben beruhende Elastizitätsmodul E_k etwa viermal so klein wie der Modul E_f der fadenmolekülhaltigen Substanz, jedoch von gleicher Größenordnung wie dieser. Bei einer Substanz, die Kristallite neben Fadenmolekülen enthält, wie die meisten stärker gedehnten Kautschukarten, wird also im allgemeinen der Kristallitdesorientierungseffekt in Form eines Teil-Elastizitätsmoduls neben dem Fadenkonstellationseffekt zu berücksichtigen sein. Auch darf man nach Kuhn nicht vergessen, daß neben den beiden statistisch-kinetischen Effekten noch energetische Beanspruchungen beim Dehnen auftreten können, so daß der wirklich gemessene Elastizitätsmodul sich im allgemeinen aus den von verschiedenen Mechanismen herrührenden Anteilen additiv zusammensetzen wird.

Neuerdings bezeichnet W. Kuhn (39) die schon von Haller (112) angenommenen Bewegungen der einzelnen Fadenteile des Moleküls als Mikro-Brown'sche Bewegung, solche Bewegungen des Fadenmoleküls, welche größere Konstellationsänderungen (Formänderungen) des ganzen Moleküls zur Folge haben, als Makro-Brown'sche Bewegung. Aus der Kuhn'schen Gleichung $E = 7\,RT\,\frac{\varrho}{M}$ geht hervor, daß kautschukartige Elastizität, d. h. starke Dehnbarkeit durch kleine Kräfte (niedriger Elastizitätsmodul), überhaupt nur bei Substanzen mit extrem hohem Molekulargewicht auftreten kann. Nun zeigen aber nur wenige Substanzen mit hohem Molekulargewicht kautschukartige Elastizität. Die Bedingungen für diese Erscheinung lassen sich nach Kuhn etwa folgendermaßen formulieren:

1. Die Mikro-Brown'sche Bewegung muß völlig frei sein, oder, was dasselbe ist, die Relaxationszeit, die einem Ausgleich von Spannungen im Mikrogefüge entspricht, muß praktisch = Null sein. Dies verlangt eine nicht allzutiefe Temperatur, welche die Bindungskräfte durch Nebenvalenzen zwischen den Fadenmolekülen gerade noch überwinden kann. Bei tieferer Kühlung wird Kautschuk durch Ausschaltung der Mikro-Brown'schen-Bewegung spröde und verhält sich dann wie ein gewöhnlicher Festkörper.

2. Die Makro-Brown'sche-Bewegung muß völlig unterbunden, die Relaxationszeit für diese Bewegung muß also unendlich groß sein. Infolge Verfilzung mit seiner Umgebung darf das geknäuelte Einzelmolekül keine Möglichkeit haben, seine Konstellation, z. B. seine äußeren Abmessungen, von sich aus wesentlich zu verändern. Die Spannung im gedehnten Kautschuk bleibt nur so lange erhalten, wie die die Spannung veranlassende unwahrscheinliche Konstellation erhalten bleibt. Bei zu hoher Temperatur wird auch die Makro-Brown'sche-Bewegung frei, und der Kautschuk beginnt zu fließen.

Der Begriff der Relaxationszeit steht mit dem der inneren Reibung in Zusammenhang. Maxwell hatte bereits die Beziehung

$$\eta = G_0 \cdot \lambda$$

angegeben, in der G_0 den Torsionsmodul, λ die Relaxationszeit und η die Viskosität eines Körpers mit einem einheitlichen Bindungsmechanismus bedeuten. Führt man an Stelle des Torsionsmoduls den gewöhnlichen Elastizitätsmodul E ein, so ergibt sich

$$\eta = \frac{1}{2}\,\frac{1}{1+\mu} \cdot E \cdot \lambda,$$

wobei μ die Poisson'sche Zahl bedeutet. Kuhn (37) verallgemeinert diese Beziehung für den Fall, daß mehrere Mechanismen der inneren Bindung mit verschiedenen Relaxationszeiten, Teil-Elastizitätsmoduln und Teil-Viskositäten vorliegen. Die Gesamtviskosität des Systems ergibt sich als Summe der von den verschiedenen Bindungsmechanismen herrührenden Teil-Viskositäten. Grundsätzlich müssen auch bei den einfachsten Substanzen verschiedene Bindungsmechanismen mit verschiedenen λ-Werten angenommen werden. Bei hochmolekularen Stoffen liegen die verschiedenen λ-Werte um 10 und mehr Größenordnungen auseinander. Grundsätzlich ist nach dieser Auffassung der Elastizitätsmodul eine Funktion der Zeit; er muß um so höher liegen, je kürzer nach erfolgter Dehnung er gemessen wird. Ist die Relaxationszeit eines bestimmten Bindungsmechanismus sehr klein im Verhältnis zu der Zeit, nach welcher der Elastizitätsmodul gemessen wird, so wird die Spannung in dem betreffenden Mechanismus bereits abgeklungen sein, und nur die von den Mechanismen großer Relaxationszeit herrührende Spannung ist noch nachweisbar. Kautschukartige Elasti-

zität ist durch das Auftreten zweier Gruppen von Bindungsmechanismen extrem verschiedener Relaxationszeit gekennzeichnet, die äußerst kleinen Mikro-Relaxationszeiten der Mikro-Brown'schen Bewegung, hinsichtlich deren sich das Material wie eine Flüssigkeit, und die praktisch unendlich langen Makro-Relaxationszeiten der Makro-Brown'schen Bewegung, hinsichtlich deren sich das Material als fester Körper verhält. Falls man die Messung des Elastizitätsmoduls so schnell durchführen könnte, daß die in den Bindungsmechanismen mit Mikro-Relaxationszeit entstandene Spannung noch nicht abgeklungen, sondern gerade voll ausgebildet wäre, so würde man beim Kautschuk auf Werte des Elastizitätsmoduls wie bei den gewöhnlichen Festkörpern, nämlich auf etwa 10^{11} Dyn/cm² kommen. Da eine derartig schnelle Messung des Elastizitätsmoduls praktisch unmöglich ist, so wird durch das Abklingen der Mikrorelaxation der Elastizitätsmodul um etwa das 10^5-fache erniedrigt, nämlich auf den gewöhnlich beim Kautschuk gefundenen Wert von etwa 10^6 bis 10^7 Dyn/cm² = etwa 10 bis 100 g/mm². Bei tiefen Temperaturen werden alle Relaxationszeiten sehr lang. Auf den wirklich gemessenen Elastizitätsmodul wirken sich dann auch die in den Bindungsmechanismen mit Mikro-Brown'scher Bewegung erzeugten Spannungen aus, und man erhält dann auch bei langsamer Deformation des Kautschuks die bei gewöhnlichen Festkörpern übliche Größenordnung des Elastizitätsmoduls.

Der Elastizitätsmodul ist nach Kuhn (37, 58) bei kautschukartig-elastischen Stoffen also Funktion der Dehnungsgeschwindigkeit, wie dies Hauk und Neumann (50) (vgl. oben S. 251) gefunden hatten. Im übrigen ist nach Kuhn der Fall des Kautschuks modellmäßig gesehen ein Spezialfall der Hochelastizität. Keineswegs sei man berechtigt mit K. H. Meyer (59) anzunehmen, Hochelastizität beruhe immer, wie beim Kautschuk, auf der „Konstellationsisomerie von Fadenmolekülen". Einmal werde man nicht nur bei Fadenmolekülen, sondern auch bei netzartigen Gebilden Konstellationsisomerie finden [vgl. auch Houwink (48)]. Außerdem seien aber auch andere Zusammenhaltsmechanismen denkbar, welche die Vorbedingungen der Hochelastizität erfüllen.

Über die wahrscheinlichste Gestalt fadenförmiger Moleküle lassen sich nach W. Kuhn (57) auf Grund der Voraussetzung, daß die die einzelnen Kettenglieder verbindenden Valenzen gewinkelt sind und fernerhin jede einzelne C—C-Valenz mehr oder weniger frei drehbar ist, quantitative statistische Aussagen machen. Die Rechnung ergibt, daß der mittlere oder wahrscheinlichste Abstand $\bar{r}$ zwischen dem Anfangs- und dem Endpunkt eines N-gliedrigen Fadenmoleküls nicht der Kettengliederzahl selbst, sondern ihrer Quadratwurzel proportional ist. Es gilt nämlich

$$\bar{r} = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} b \cdot \sqrt{N},$$

wobei die Größe b im Falle eines Valenzwinkels von 110° zu der Länge l des einzelnen Kettengliedes in der Beziehung

$$b = l\sqrt{\frac{2}{3}}$$

steht.

Kuhn bezeichnet die von ihm für das Fadenmolekül, das ohne Einwirkung äußerer Kräfte sich selbst überlassen ist, angenommene Form als „statistische Knäuelgestalt". Nimmt man anstatt dieser Gestalt für das Molekül eine geradlinige oder zickzackförmig gestreckte Gestalt an, so ergibt sich, daß der Abstand $\bar{r}$ zwischen Molekülanfangs- und Endpunkt nicht der $\sqrt{N}$, sondern N selbst proportional sein müßte. Die Knäuelung der Fadenmoleküle hat man sich nach Kuhn sehr lose vorzustellen. Bei einem Molekül von statistischer Knäuelgestalt beträgt im Falle einer Kettengliederzahl von $N = 20$ der Abstand $\bar{r}$ nur ungefähr 40 Proz. von der Länge einer 20gliedrigen Zickzackkette mit einem Valenzwinkel von 110°. Das Volum eines statistischen Knäuels von $N = 10000$ ist nach Kuhn 100mal größer als das Volum, welches das gleiche Molekül bei Zusammenballung zur festen Substanz annehmen würde.

Die gleiche statistische Gestalt, wie im ungedehnten festen Kautschuk hat das Fadenmolekül auch im gelösten Zustand. Da nun eine Anzahl von Eigenschaften der Lösungen in Beziehung zur Gestalt der gelösten Moleküle stehen, kann geprüft werden, ob die angenommene Molekülgestalt mit den aus den Eigenschaften der Lösung sich ergebenden Folgerungen in befriedigender Übereinstimmung steht. Derartige Eigenschaften der Lösungen sind die Viskosität (Staudinger), die Strömungsdoppelbrechung (R. Signer), die Sedimentationsgeschwindigkeit in der Ultrazentrifuge (R. Signer und R. Gross) und die Dielektrizitätskonstante [Literatur bei Kuhn (57)]. Die Annahme einer losen statistischen Knäuelgestalt des Fadenmoleküls ergibt in allen Fällen eine theoretische Abhängigkeit der verschiedenen Eigenschaften von der Kettengliederzahl N, die mit den experimentell ermittelten Eigenschaften hinreichend übereinstimmt. Die Hypothese kompakter Kugelmoleküle, besonders aber die starrer Stabmoleküle, wie sie insbesondere von Staudinger vertreten wurde, steht nach Kuhn mit der Beobachtung in Widerspruch.

V. Thermodynamik spannungsabhängiger Gleichgewichte bei Kollagen und Kautschuk.

Die Erscheinung der Kristallisation des Kautschuks [Hock (1,2), Katz (3)] war seinerzeit (1924/25) deshalb so überraschend, weil es für die Entstehung von Kristallen durch einseitigen Zug keinerlei Beispiel gab. Katz erörterte deshalb auch die Möglichkeit, daß es sich gar nicht um die Orientierung bereits vorgebildeter Kristallite

handle, hielt jedoch die erstere Deutung für wahrscheinlicher.

Wöhlisch und du Mesnil (17, 60) begannen 1926 im Rahmen ihrer Untersuchungen über die Zustandsänderungen tierischer Faserstoffsysteme die thermodynamische Bearbeitung des Problems der thermischen Umwandlung des Sehnenkollagens. Die dabei gewonnenen theoretischen Vorstellungen wurden von ihnen auf den Analogiefall der Kautschukkristallisation übertragen und scheinen sich hier, wie aus der folgenden Darstellung zu ersehen ist, bisher ausnahmslos bewährt zu haben.

Die thermische Umwandlung der Sehne ist eine Erscheinung, welche die Physiologen ursprünglich hauptsächlich wegen ihrer äußeren Ähnlichkeit mit der Muskelkontraktion interessiert hat. Der Vorgang beginnt bei etwa 60° C und erreicht sein Ende erst bei wesentlich höheren Temperaturen. Die sehr feste genuine Sehne, deren Material Wöhlisch und du Mesnil als Kollagen I bezeichneten, geht dabei unter starker Verkürzung und beträchtlicher Kraftentwicklung in ein glasiges, etwas klebriges Material von kautschukartiger Dehnbarkeit, das Kollagen II, über. Die alte Ansicht, daß als Ursache der Kontraktion eine Gerinnung des löslichen Eiweißes anzusprechen sei, mußte als sehr unwahrscheinlich angesprochen werden, da die Sehne überhaupt nur minimale Mengen von löslichem Eiweiß enthält, und weil eiweißkoagulierende Substanzen nicht imstande sind, die Sehnenverkürzung auszulösen. Da der Vorgang bei einem scharf definierten Temperaturpunkt einsetzt, nahm Wöhlisch an, daß es sich möglicherweise um eine Umwandlung im Sinne eines sogenannten vollständigen Gleichgewichtes, also um eine grundsätzlich reversible Erscheinung handeln könne, während man früher ausschließlich an irreversible Vorgänge gedacht hatte. Analoge Vorgänge wären nach dieser Hypothese also die Schmelzung, die Verdampfung, die allotropen Umwandlungen und die Umwandlungen in flüssigen Kristallen. Alle diese Vorgänge sind dadurch gekennzeichnet, daß die Umwandlung bei einer bestimmten Temperatur, dem Umwandlungspunkt, so lange abläuft, bis die eine Phase vollständig in die andere übergegangen ist. Da die Reaktionen mit Volumänderung ablaufen, so besteht eine Abhängigkeit des Umwandlungspunktes vom äußeren Druck gemäß der aus dem II. Hauptsatz der Thermodynamik abgeleiteten Clausius-Clapeyron'schen Gleichung

$$\frac{dT}{dp} = T\frac{(V'-V)}{Q},$$

in der p den Druck, T die absolute Temperatur, Q die latente Wärme des Vorganges, V das anfängliche und V' das Volum nach Ablauf der Umwandlung bedeuten. Wie ebenfalls aus dem II. Hauptsatz folgt, muß bei derartigen Reaktionen der durch Temperaturerhöhung eingeleitete Vorgang stets mit Wärmeabsorption verbunden sein.

Legt man die obige Arbeitshypothese der Untersuchung des Vorganges der thermischen Sehnenumwandlung zugrunde, so kann man die aus dem II. Hauptsatz für diesen besonderen Fall gezogenen Folgerungen experimentell nachprüfen.

Zunächst muß wegen der mit der Reaktion verbundenen Verkürzung des Materials der Umwandlungspunkt eine Abhängigkeit von einer äußeren, in der Richtung der Fasern wirkenden Kraft erkennen lassen, und zwar muß er bei um so höheren Temperaturen liegen, je größer die auf die Einheit des Materialquerschnittes im Sinne eines Zuges wirkende Kraft ist. Da die Verkürzung des Sehnenmaterials bei der Reaktion sehr stark ist, so müßte sich auch die Zugspannungsabhängigkeit des Umwandlungspunktes sehr deutlich geltend machen. Die Gleichung von Clausius-Clapeyron läßt sich nach Wöhlisch (17, 25, 60) leicht in eine für den behandelten Fall geltende zutreffende Fassung bringen, wenn man die praktisch wohl zutreffende Annahme macht, daß die als Maß der Affinität dienende maximale Arbeit der Reaktion in der Verkürzung des Systems ihren Ausdruck findet. Man erhält dann die Formulierung

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \sigma}\right)_L = T\left(\frac{\partial L}{\partial Q}\right)_T.$$

Hier bedeutet T die Temperatur der Umwandlung, σ die Zugspannung des Materials, d. h. die auf die Einheit des Querschnittes entfallende Zugkraft in kg/cm², L die Länge des Streifens und Q die latente Wärme. Näheres über die Ableitung ist aus dem Original (60) zu ersehen. Verkürzt sich das Material, wie vorausgesetzt, bei der Umwandlung unter Wärmeabsorption (endothermer Verlauf), so hat die rechte Seite der Gleichung positives Vorzeichen. Es muß dann also auch $\left(\frac{\partial T}{\partial \sigma}\right)_L > 0$ sein, d. h. es muß der Umwandlungspunkt mit steigender Spannung zu höheren Temperaturen aufrücken.

Die experimentelle Prüfung ergab eine völlige Bestätigung der Arbeitshypothese.

Zunächst konnte festgestellt werden, daß tatsächlich der an dem Einsetzen einer kräftigen Verkürzung leicht zu erkennende Umwandlungspunkt wirklich eine Funktion der angelegten Spannung in dem erwarteten Sinne ist. Als Beleg diene das Diagramm der Fig. 8, welches die Umwandlungs-

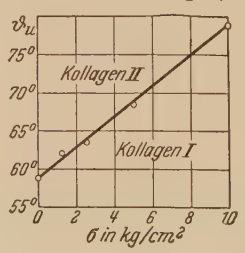


Fig. 8. Umwandlungs-(Schmelz-)temperatur ϑ_u des Sehnenkollagens als Funktion der Längsspannung σ [Wöhlisch und du Mesnil de Rochemont (60)].

temperatur als Funktion der in kg/cm² gemessenen Längsspannung wiedergibt. Die Grenzkurve der Fig. 8 trennt den Bereich der Stabilität des nativen Kollagens I von dem der Stabilität des umgewandelten Kollagens II.

Weiterhin wurde erwartungsgemäß festgestellt, daß die Umwandlung des Kollagens eine stark endotherme Reaktion ist. Die Messungen wurden auf thermoelektrischem Wege ausgeführt.

Der mit einem eingestochenen Thermoelement versehenen Sehne wurde eine kräftige Zugspannung erteilt, sodann die Sehne in ein Wasserbad von 75° C gebracht. Die Zugspannung war so bemessen, daß der Umwandlungspunkt des Materials sicher oberhalb der Temperatur des Wasserbades lag, eine Umwandlung zunächst also nicht eintreten konnte. Nach dem an der Stromlosigkeit der thermoelektrischen Einrichtung zu erkennenden Temperaturausgleich zwischen dem Sehneninnern und dem Bad wurde die Sehne plötzlich entspannt: infolge der nunmehr einsetzenden Umwandlung kontrahiert sich die Sehne sehr kräftig, und der Galvanometerzeiger macht einen Ausschlag im Sinne der Abkühlung der in der Sehne befindlichen Lötstelle des Thermoelements.

Das umgewandelte Material verhält sich thermoelastisch wie das Nackenband: es hat einen negativen l. th. Ak., erwärmt sich also bei der Dehnung und kühlt sich bei der Wiederzusammenziehung ab. Die thermischen Effekte bei den durch Dehnung und Wiederentspannung erzeugten Längenänderungen des Kollagens II sind aber weit kleiner als der erste bei der eigentlichen Umwandlung des Kollagen I erhaltene Effekt. Man kann daher experimentell die bei der Umwandlung des Kollagen I in das geschrumpfte Kollagen II auftretende latente Wärme Q in zwei Summanden zerlegen, eine auf die Umwandlung des Kollagen I in das Kollagen II von gleicher Länge zu beziehende eigentliche Umwandlungswärme Q_1 und eine der Kontraktion des Kollagen II von der Anfangslänge auf die Endlänge entsprechende Wärmemenge Q_2. In Tabelle VI ist der Ausfall zweier derartiger Versuche wiedergegeben[3]).

[3]) Küntzel (61) kam 1937 in ganz ähnlich angelegten Versuchen zu den gleichen Ergebnissen, wie Wöhlisch und du Mesnil (17, 60). Er gab dabei versehentlich eine nicht ganz zutreffende Darstellung dieser älteren Versuche, insofern er annahm, Wöhlisch und du Mesnil hätten den gesamten bei der thermischen Schrumpfung der Sehne gemessenen Abkühlungseffekt auf die Umwandlung des Kollagen I in Kollagen II bezogen, ohne den eigentlichen Umwandlungsvorgang von dem Verkürzungsvorgang zu unterscheiden. Ich darf hier auf die Richtigstellung von Herrn Küntzel (62), verweisen, mit dem ich in den Fragen nach der Umwandlung des Kollagens weitgehend übereinstimme.

Die mit Zahlenindizes versehenen Buchstaben K und D der ersten Spalte bezeichnen die aufeinanderfolgenden Kontraktionen und Dehnungen des Materials. Die zweite und dritte Spalte enthalten die aus den Galvanometerausschlägen der thermoelektrischen Einrichtung durch Eichung ermittelten Temperaturänderungen der Sehne. Positives Vorzeichen bedeutet exothermen, negatives Vorzeichen endothermen Verlauf des Vorganges. Bei K_1, der mit der Hauptumwandlung verbundenen Kontraktion, wird die bei weitem größte Wärmeabsorption erhalten. Daß die Zahlen nach dem ersten starken Abfall, also von K_2 ab, nicht konstant bleiben, sondern eine weitere allmähliche Abnahme erkennen lassen, muß wohl darauf bezogen werden, daß die Umwandlung bei der ersten Kontraktion noch keine vollständige gewesen ist und daher ein kleinerer Teil der vorher definierten eigentlichen Umwandlungswärme Q_1 erst bei den späteren Kontraktionen absorbiert wird.

Tabelle VI.

Vorgang	Δt (Grad C)	
K_1	−3,48	−3,36
D_1	+2,16	+1,75
K_2	−2,04	−1,78
D_2	+2,04	+1,56
K_3	−1,73	−1,59
D_3	+1,68	+1,49
K_4	−1,63	−1,42
D_4	+1,68	+1,39
K_5	−1,56	−1,34
D_5	+1,59	+1,32
K_6	−1,49	−1,20

Endlich konnte auch die wichtige Frage beantwortet werden, ob dem Kollagen ein scharfer Umwandlungspunkt oder ein Umwandlungsintervall zukommt. Es ergibt sich ein Umwandlungsintervall, sobald man als Versuchsmaterial die sehr kräftigen und festen Rindersehnen verwendet, ein ziemlich scharfer Umwandlungspunkt dagegen, wenn man mit lockerem kollagenem Bindegewebe arbeitet. Das breite Umwandlungsintervall scheint also nicht dem Kollagen als chemischem Individuum, sondern nur in der besonderen strukturellen Ausbildung als Sehne zuzukommen. Es wurde vermutet, daß das Umwandlungsintervall mit dem Auftreten von inneren Spannungen zusammenhängt, die sich der weiteren Umwandlung bei der gleichen Temperatur widersetzen. In dem lockeren kollagenen Gewebe können sich derartige Spannungen offenbar nicht ausbilden. Fig. 9 und 10 zeigen die bei der Umwandlung der Sehne bzw. des lockeren Bindegewebes auftretenden Längenänderungen als Funktion der Temperatur.

Schließlich ergab sich, daß die Reaktion stets mit einer Volumzunahme des Systems verläuft, die maximal nicht ganz 1 Proz. des Ausgangsvolums beträgt. Hieraus wäre zu

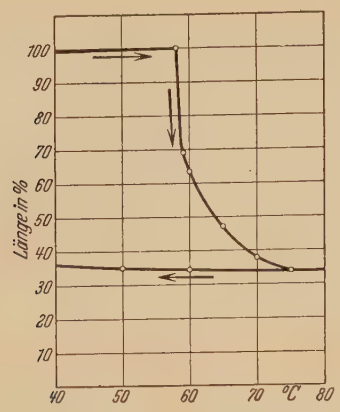


Fig. 9. Verlauf der Umwandlung Kollagen I → Kollagen II bei festem Faserkollagen (Sehne). Länge der Sehne in Prozent ihrer Länge bei 20°. Das Material zeigt ein breites Umwandlungs-(Schmelz-)intervall zwischen 57,5 und 75° C. Versuchsdauer etwa 3 Stunden
[Wöhlisch und du Mesnil de Rochemont (60)].

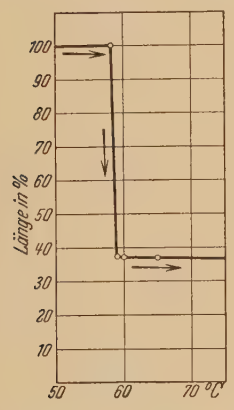


Fig. 10. Verlauf der Umwandlung Kollagen I→Kollagen II bei lockerem kollagenem Bindegewebe. Länge der Fasern in Proz. ihrer Länge bei 20 °C. Das Material zeigt einen ziemlich scharfen Umwandlungspunkt (Schmelzpunkt) bei 58,5 — 59 °C. Dauer des Schrumpfungsvorganges etwa 1 Stunde
[Wöhlisch und du Mesnil de Rochemont (60)].

schließen, daß eine allseitige Druckerhöhung den Umwandlungspunkt zu höheren Temperaturen verlagern müßte, eine Folgerung, die wir aus technischen Gründen noch nicht nachprüfen konnten.

Da sich die Schlußfolgerungen aus der Arbeitshypothese in allen Einzelheiten bestätigten, glaubten Wöhlisch und du Mesnil (60) die thermische Umwandlung des Kollagens im Gegensatz zur herrschenden Meinung als einen grundsätzlich reversiblen Vorgang auffassen zu müssen. Sie erblickten

„das wesentlich Neuartige an der untersuchten Reaktion ... darin, daß der Zustand des Systems als eine Funktion dreier Variabeln — der Temperatur, des allgemeinen Druckes und der Längsspannung (oder eines damit physikalisch gleichwertigen seitlichen Druckes) — aufgefaßt werden muß, während bei allen bisher untersuchten Systemen nur Temperatur und allgemeiner Druck in Betracht gezogen werden mußten."

Was die physikalisch-chemische Natur des Vorganges betrifft, so erschien die Umwandlung des Kollagens aus dem kristallinischen Zustand in einen amorphen Zustand am wahrscheinlichsten. Die mikrokristallinische Struktur des Kollagens war einige Zeit vorher von Herzog und Gonell (63) röntgenspektroskopisch nachgewiesen worden.

Bei der Besprechung von Analogiefällen wies Wöhlisch (17) auf die thermische Kontraktion der Elastoidinfäden des Haies (W. I. Schmidt (64)] und die thermische Kontraktion des Formolkollagens [Ewald (65)] hin, zwei damals noch nicht näher untersuchte Vorgänge, bei denen tatsächlich eine weitgehende Reversibilität der Umwandlung zu bestehen schien. Vor allem aber wurde schon damals (60) die Kristallisation des Kautschuks durch Dehnung als ein völlig analoger Fall erkannt und darauf hingewiesen, daß die für die Kollagenumwandlung vertretene thermodynamische Auffassung

„sich vielleicht übertragen läßt auf ... die Entdeckung von Katz, daß Kautschuk in gedehntem Zustande bei röntgenspektroskopischer Aufnahme ein Kristallspektrum liefert, das bei Nachlassen der Spannung wieder verschwindet, ebenso bei Temperaturerhöhung über eine gewisse Grenze hinaus. Auch hier dürften wir es mit einem von Temperatur, allgemeinem Druck und Längsspannung abhängigen Gleichgewichte zweier Modifikationen des Kautschuks zu tun haben, eine Auffassung, die, soweit wir sehen, noch nicht ausgesprochen ist, da eben für die Beeinflussung eines Gleichgewichtes durch Zugspannung bisher kein Parallelfall vorlag." Ferner: „Beim Kautschuk dürfte der Umwandlungspunkt für den Übergang der kristallinischen in die amorphe Phase unterhalb der Zimmertemperatur gelegen sein, derart, daß unter gewöhnlichen Bedingungen bei Zimmertemperatur die amorphe Phase stabil ist. Wie im Falle des Kollagens Spannungserhöhung bei konstanter Temperatur aus dem Bereiche des Kollagens II in das des Kollagens I führt, könnte auch beim Kautschuk Spannungserhöhung bei Zimmertemperatur aus dem Bereiche des amorphen in das des kristallinischen Kautschuks führen."

Hier ist also bereits im Jahre 1927 als Hypothese die thermodynamische Auffassung der Kautschukkristallisation ausgesprochen, zu der später auch die experimentelle Bearbeitung der Frage durch andere Autoren am Kautschuk selbst geführt hat, worauf ich weiter unten zu sprechen komme.

Die röntgenspektrographische Verfolgung der thermischen Umwandlung des Kollagens führte zu Ergebnissen, die mit denen der thermodynamischen Untersuchung dieses Vorganges in sehr bemerkenswerter Übereinstimmung stehen. Gerngross und Katz (66) fanden, daß bei der thermischen Verkürzung der Sehne

das charakteristische Spektrum des Faserkollagens verschwindet und ein Spektrum auftritt, das mit dem ungedehnter Gelatine [Katz und Gerngross (67)] übereinstimmt. Wird die thermisch verkürzte Sehne wieder auf die Ausgangslänge gedehnt und in diesem Zustande getrocknet, so tritt das Röntgendiagramm des genuinen Sehnenmaterials wieder auf [Gerngross und Katz (66)]. Sehr bemerkenswert ist, daß auch das Spektrum der ungedehnten Gelatine durch starke Dehnung in ein mit dem Spektrum des genuinen Faserkollagens nahezu völlig übereinstimmendes Spektrum übergeführt werden kann [Katz und Gerngross (67), Gerngross und Katz (68)]. In der Deutung ihrer Ergebnisse sind die Autoren sehr vorsichtig. Ich verweise hierzu auf die Originalliteratur und ein ausführliches Referat von Wöhlisch (25)].

Wie Ornstein, Eymers und Wouda (69) in Untersuchungen zur Zweisphasentheorie des Kautschuks fanden, weist die Dehnungskurve des maschinell nicht vorbehandelten Rohkautschuks bei einem Dehnungsgrad von etwa 70 Proz. einen scharfen Knick auf. Oberhalb von dieser Stelle verläuft die vorher S-förmige Dehnungskurve linear. Eine besonders genaue Registrierung bei schneller adiabatischer Dehnung — in $^1/_2$ Sekunde 100 Proz. Verlängerung — zeigte, daß an der Unstetigkeitsstelle die Dehnung des Materials bei konstant bleibender Spannung um einen bestimmten Betrag zunimmt (Haltepunkt der Kurve). Die Autoren beziehen diese Erscheinung auf das Auftreten der kristallinischen Phase oberhalb von 70 Proz. Dehnung und erörtern die Anwendbarkeit der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung auf diesen Fall in der bereits von Wöhlisch (17, 60) vorgeschlagenen Form. Ich möchte darauf hinweisen, daß die mit der Dehnungskristallisation des Kautschuks verbundene plötzliche, nach muskelphysiologischem Sprachgebrauch „isotonische" Verlängerung ganz offenbar der umgekehrte Vorgang ist, wie die beim „Schmelzen" des Kollagen I zu Kollagen II zu beobachtende Verkürzung. Der Befund von Ornstein und Mitarbeitern stellt somit ein besonders schönes Beispiel für die weitgehende Analogie der Umwandlung des Kollagens und des Kautschuks vor. Beim Rohkautschuk wurde ein positiver l. th. Ak. gefunden, das Material zeigt aber trotzdem bei der Dehnung eine positive Dehnungswärme auch unterhalb des Kristallisationspunktes, was auf die starke Hysteresis zurückgeführt wird. Den charakteristischen Knick bei 70 Proz. Dehnung weist nach Ornstein, Wouda und Eymers (70) auch die Kurve auf, welche die Dehnungswärme des Rohkautschuks als Funktion des Dehnungsgrades wiedergibt. An Proben vulkanisierten Kautschuks, die frei von Hysteresis sind, prüften Ornstein und Mitarbeiter die Gültigkeit der bekannten Thomsonschen Beziehung (vgl. oben S. 244), welche die bei adiabatischer Dehnung auftretende Temperaturänderung mit der spezifischen Wärme, dem linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der dehnenden Kraft bzw. dem Dehnungsgrade verknüpft. Die Prüfung der Beziehung erforderte sorgfältige Bestimmungen der Zusammenhänge von Spannung, Länge und Temperatur des Materials sowie seiner spezifischen Wärme als Funktion der Länge. Bis zu einem Dehnungsgrade von 150 Proz. wurde eine befriedigende Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gemessenen Temperaturänderungen gefunden. Oberhalb dieses Dehnungsgrades sind die beobachteten Temperaturänderungen größer als die aus der thermodynamischen Beziehung berechneten, was auf das Auftreten der neuen Phase (Kristallisationswärme) zu beziehen ist.

Der Nachweis, daß, wie von Wöhlisch und du Mesnil vorausgesagt, beim Kautschuk der Schmelzpunkt der Kristallite in genau der gleichen Weise von der Dehnung des Materials abhängig ist wie beim Kollagen wurde 1930 auf röntgenspektrographischem Wege durch v. Susich (71) an Naturkautschuk erbracht. Er findet den Schmelzpunkt des ungedehnten Materials bei etwa 20° C, den des stark gedehnten (Dehnung 600 bis 1000 Proz.) bei etwa 90° C und veröffentlichte eine „Schmelzkurve", die in völliger Analogie zu unserer Fig. 8 den Schmelzpunkt des Kautschuks als Funktion des Dehnungsgrades enthält.

Thiessen und Willstadt (72, 73) untersuchten sodann die Spannungsabhängigkeit des Kautschukschmelzpunktes besonders eingehend mit polarisationsoptischer und röntgenspektrographischer Methodik. Sie bestätigten die Spannungsabhängigkeit des Schmelzpunktes und stellten fest, daß es sich beim Kautschuk weniger um einen scharfen Schmelzpunkt als um ein ziemlich breites Schmelzintervall handelt. Sie kommen zu dem Schluß, daß im gedehnten Kautschuk ein Mehrstoffsystem vorliegt, in welchem innerhalb eines bestimmten Temperaturbereiches Kristalle und Schmelze in spannungsabhängigem Gleichgewicht stehen.

Das Auftreten eines Schmelzintervalls anstatt eines scharfen Schmelzpunktes ist nach Thiessen und Willstadt dadurch bedingt, daß im Kautschuk verschiedene Komponenten verschiedenen Polymerisationsgrades vorliegen. Bei der Orientierung durch Dehnung können sich die verschiedenen Komponenten zu Mischkristallen zusammenfügen. Beim Dehnen des Kautschuks bei konstanter Temperatur entstehe gemäß der besonders leichten Orientierbarkeit langer Ketten zuerst der an höchstpolymeren Molekeln reichste Mischkristall, während beim Erhitzen der an kleinsten Molekülen reichste Mischkristall zuerst schmelze. Hierbei ändere sich die kristalline Phase sowohl ihrer Menge wie ihrer Zusammensetzung nach mit der Temperatur. Von Wöhlisch und du Mesnil (60) wurde die Möglichkeit des Auftretens von Mischkristallen auch zur Erklärung des Umwandlungsintervalles des festen Sehnenkollagens erwogen, in diesem Falle jedoch auf Grund des scharfen Schmelzpunktes des lockeren Kollagens für nicht wahrscheinlich gehalten.

Endlich veröffentlichte unlängst K. H. Meyer (74) eine Schmelzkurve der Guttapercha,

aus der ebenso wie für Kollagen und Kautschuk die Erhöhung des Schmelzpunktes durch eine dehnende Spannung hervorgeht. Die Schmelzpunkte wurden in diesem Falle nicht röntgenspektrographisch, sondern nach dem Verfahren von Wöhlisch und du Mesnil (17, 60) durch Feststellung der jeweiligen Verkürzungstemperatur ermittelt.

Wie schon Ornstein und Mitarbeiter (69, 70), wendeten dann auch Guth und Mark (75) sowie K. H. Meyer (74) auf den Fall der Kautschukkristallisation die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung in der von Wöhlisch (17, 60) vorgeschlagenen Form an [vgl. hierzu auch Wöhlisch (76)]. Bei Auswertung dieser Gleichung in integrierter Form auf Grund einiger vereinfachender Annahmen und Schätzungen kommen Guth und Mark (75) zu dem Ergebnis, daß die Kristallisationswärme des Kautschuks für etwa 200 Proz. Dehnung und eine Temperatur von 90° C etwa 1 cal/g betrage. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem von Hock und Bostroem (1, 4) experimentell für den gleichen Dehnungsgrad ermittelten Wert der Umwandlungswärme, wie aus einer graphischen Auswertung der in Tabelle I auf S. 241 vorliegender Arbeit enthaltenen Daten hervorgeht.

Da, wie Hock (4) und Feuchter (44) gefunden hatten, die Dichte des Kautschuks bei starker Dehnung zunimmt, anderseits die Kristallisation durch Dehnung begünstigt wird, ist genau wie beim Kollagen (vgl. S. 258) aus Gründen des II. Hauptsatzes auch ein kristallisationsfördernder Einfluß, eine Erhöhung des Schmelzpunktes, bei Erhöhung des allgemeinen Druckes zu erwarten. Ruhemann und Simon (77) konnten durch Drucke von 130 atm keine Kristallisation erzwingen, sehen allerdings ihre Ergebnisse nicht als endgültig an. Thiessen und Kirsch (78) gelang es durch langdauernde Einwirkung (71 Tage) eines Druckes von 15 atm bei + 8° C Kristallisation zu erhalten. Die einmal gebildete kristalline Phase war dann auch unter gewöhnlichem Druck beliebig lange beständig, solange die Temperatur + 20° C nicht überschritt. Der Schmelzpunkt der kristallinen Phase liegt nach Thiessen und Kirsch in Übereinstimmung mit den Angaben von Hock (1) bei 20—23° C. Eine Erhöhung des Schmelzpunktes durch Druck konnten die beiden Autoren bisher nicht nachweisen, vielmehr deuten sie ihre Ergebnisse so, daß durch Druckerhöhung die Unterkühlungstemperatur des Kautschuks heraufgesetzt bzw. die Kristallisationszeit bei einer bestimmten Temperatur herabgesetzt werde. Sie rechnen indes mit Sicherheit damit, daß sich bei Fortsetzung ihrer Versuche mit geeigneten Mitteln auch eine wirkliche Schmelzpunktserhöhung des Kautschuks werde nachweisen lassen.

VI. Weitere Arbeiten über die Zustandsänderungen kautschukartig-elastischer tierischer Gewebe.

1. Das elastische Gewebe.

Über die älteren, zur Aufstellung der kinetischen Theorie der kautschukartigen Elastizität führenden Arbeiten über das elastische Gewebe wurde in Kap. III dieser Arbeit eingehend berichtet.

K. H. Meyer und Ferri (42) registrierten die Kraft des gedehnten elastischen Nackenbandes als Funktion der Temperatur bei konstanter Länge des Materialstreifens. Sie fanden, daß bei Temperaturen zwischen 315 und 335° abs. (entsprechend 42 und 62° C) die Tangente der K, T-Kurve durch den absoluten Nullpunkt geht, woraus zu folgern wäre (vgl. hierzu Wiegand und Snyder (41) und die Ausführungen auf S. 249 der vorliegenden Arbeit), daß das Material bei Längenänderungen in diesem Temperaturbereich keine Änderungen seiner inneren Energie erfährt, und also die elastische Kraft rein statistisch-kinetisch zu deuten wäre. Bei tieferen Temperaturen ist eine Dehnung mit Verringerung der inneren Energie verknüpft, da in diesem Falle die Tangente die Nullpunktsordinate unterhalb des Nullpunktes schneidet. Hieraus ist nach Meyer und Ferri zu schließen, daß durch die Dehnung die Molekülketten des elastischen Gewebes nicht nur orientiert, sondern teilweise auch in gittermäßig geordnete Bereiche übergeführt werden. Bei der Kontraktion wird also in diesem Temperaturbereich nicht nur Wärme in Arbeit umgewandelt, sondern außerdem noch „Schmelzwärme" aufgenommen. Weiter finden die Autoren, daß bei sehr starker Dehnung der vordem positive Temperaturkoeffizient der Spannung negatives Vorzeichen annimmt. Sie bestätigen damit die Angabe von Wöhlisch (26) über das Umschlagen des l. th. Ak. von negativen zu positiven Werten durch starke Dehnung des Materials (vgl. S. 244). Im Bereich oberhalb des Umschlagspunktes nimmt die innere Energie des elastischen Gewebes wie die aller normalen Festkörper bei Dehnung zu.

Zur Deutung der Tatsache, daß das elastische Band sich schon im ungedehnten Zustande bei der Erwärmung zusammenzieht, nehmen Meyer und Ferri an, daß in diesem Material von vornherein zwei gespannte Systeme vorliegen, deren Spannungen entgegengesetzt gerichtet sind und sich in der Ruhelage kompensieren. Beide Systeme hätten verschiedene Temperaturkoeffizienten der Kraft, so daß sie bei Erwärmung nicht mehr im Gleichgewicht wären und das Gebilde sich als ganzes kontrahiere. Meyer und Ferri vermuten, daß beim Nackenband die elastischen Fasern bei fehlender äußerer Dehnung durch die quer zur Achse des Bandes verlaufenden kollagenen

Fasern gespannt erhalten würden. Da die kollagenen Fasern einen negativen Temperaturkoeffizienten der Kraft — oder positiven l. th. Ak. [Wöhlisch und Clamann (79, 80)] — aufweisen, verringere sich bei Erwärmung die von ihnen auf die elastischen Fibrillen ausgeübte Kraft, so daß letztere sich desorientieren und verkürzen könnten. Ich halte diese Deutung deshalb für nicht sehr wahrscheinlich, weil nach meinen eigenen Befunden [Wöhlisch (23)] das elastische Nackenband auch dann im ungedehnten Zustande einen negativen l. th. Ak. (entsprechend einem positiven thermischen Spannungskoeffizienten) aufweist, wenn sein Kollagengehalt durch Erwärmung auf Temperaturen oberhalb von 60° C in Kollagen II verwandelt wurde (vgl. Fig. 11). Dieses Material weist aber im Gegensatz zu Kollagen I [vgl. Wöhlisch und du Mesnil (60)] selbst einen negativen Ausdehnungskoeffizienten im ungedehnten Zustande auf. Wahrscheinlicher ist m. E. die ebenfalls bereits von Meyer und Ferri angedeutete Möglichkeit, daß das zur Erklärung des thermoelastischen Verhaltens des ungedehnten elastischen Bandes angenommene Doppelsystem nicht in makroskopischen oder mikroskopischen, sondern in molekularen Dimensionen vorliegt. Eine Prüfung der Frage an isolierten kollagenfreien elastischen Fibrillen erscheint technisch möglich und aussichtsreich.

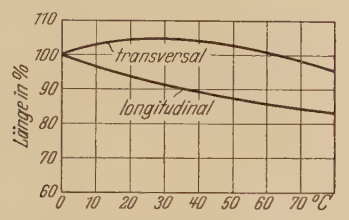


Fig. 11. Thermische Ausdehnung eines longitudinalen und eines transversalen Streifens des elastischen Nackenbandes nach Ablauf der thermischen Umwandlung des im Nackenband enthaltenen Kollagens (vgl. hierzu Fig. 3). Länge in Proz. der Ausgangslänge bei 0° C als Temperaturfunktion [Wöhlisch (23)].

Untersuchungen über das röntgenspektroskopische Verhalten des elastischen Nakkenbandes hat in neuerer Zeit vor allem Kolpak (81) angestellt. Er weist darauf hin, daß die älteren, schon von vornherein sehr unwahrscheinlichen Angaben von Herzog und Mitarbeitern (63, 82), nach denen im Kollagen und im Elastin die gleiche kristallisierende Substanz vorhanden wäre, wohl auf einem Irrtum beruhe, da Herzog vermutlich Rindersehnen anstatt des elastischen Nackenbandes untersucht habe. Kolpak setzt die von ihm an ungedehntem und gedehntem Nackenband gefundenen röntgenspektrographischen Veränderungen in Beziehung zur Dehnungskurve des Gewebes. Er findet ebenso wie Wöhlisch, du Mesnil und Gerschler (18) bis zu einer Dehnung von ungefähr 75 Proz. einen fast geradlinigen Anstieg der Dehnungskurve. In diesem Dehnungsbereich sollen sich die im ungedehnten Material vorhandenen „Hauptvalenzkettenkomplexe" oder „Prämizellen", deren Lage von vornherein nur eine geringe Bevorzugung in Richtung der Faserachse aufweise, im wesentlichen parallel zur Faserachse einstellen. Bei etwa 75 Proz. Dehnung ist dann aus dem Debye-Scherrer-Diagramm des ungedehnten oder wenig gedehnten Gewebes ein Faserdiagramm geworden. Bei Zunahme der Dehnung von 75 bis zu etwa 130 Proz. biegt die Dehnungskurve im Sinne einer Zunahme des Elastizitätsmoduls um. Die Röntgeninterferenzen nehmen an Intensität zu, und es treten drei neue Interferenzringe auf. Diese Erscheinungen werden auf eine Entfaltung der Hauptvalenzketten im Sinne Astbury's (83, 84) nach Art einer „molekularen Schraubenfeder" zurückgeführt. Aus den Prämizellen sollen jetzt Mizellen und kristallgitterähnliche Strukturen entstehen. Bei etwa 150 Proz. Dehnung findet Kolpak ein Maximum der Spannung, das von Wöhlisch, du Mesnil und Gerschler niemals beobachtet wurde. Kolpak führt diesen Umschlagspunkt seiner Dehnungskurve wohl mit Recht auf grobe innere Zerreißungen seines Materials zurück. Die Unterperiode in Richtung der Hauptvalenzketten ist nach Kolpak bei allen Dehnungsgraden konstant, nämlich = 3,00 ÅE. Bei vollständig ausgereckten Ketten müßte die Unterperiode nach Astbury 3,5 ÅE betragen. Auch die als rechteckig angenommene Grundfläche der Elementarzelle des elastischen Gewebes ist bei allen Dehnungsgraden konstant, während ihre nicht eindeutig bestimmbare Höhe bei der Dehnung zunimmt. Auf diese Höhenveränderung bei konstanter Grundfläche dürfte nach Kolpak ein wesentlicher Anteil an der von Wöhlisch, du Mesnil und Gerschler (20) bei der Dehnung des Nackenbandes nachgewiesenen Volumzunahme (vgl. Fig. 2) zurückzuführen sein.

Beim Trocknen des Materials rücken die Hauptvalenzketten unter Verlust ihrer Solvathüllen näher aneinander, wodurch sich nach Kolpak die von Wöhlisch, du Mesnil und Gerschler (18) nachgewiesene hochgradige Steigerung der Reißfestigkeit des trockenen Gewebes im Vergleich zum feuchten Gewebe erkläre. Die Reißfestigkeit beträgt nämlich im feuchten Zustande etwa 25 kg/cm², im trockenen Zustand etwa das Zehnfache davon, wie aus der Kurve der Fig. 3 bei Wöhlisch und Mitarbeitern (18) hervorgeht. Endlich folgert Kolpak aus seinen Messungen, daß der „intramizellare Wassergehalt" des elastischen Gewebes etwa $^1/_4$ der gesamten Gewebsflüssigkeit betrage.

2. Kollagen I, Kollagen II und Gelatine.

Seit Wöhlisch und du Mesnil (17, 60) erstmalig (vgl. Kap. V) auf Grund thermodynamischer Untersuchungen die thermische Schrumpfung des Kollagens, d. h. die Umwandlung des nativen Kollagen I in das kautschukelastische Kollagen II, als einen grundsätzlich reversiblen Vorgang aufgefaßt hatten, spielt die Frage nach der Reversibilität der Umwandlung des Kollagens eine wichtige Rolle. Die Ansicht, daß die gesamte, schließlich zur Gelatinebildung führende Umwandlung durch eine grundsätzlich reversible, stark endotherm verlaufende und durch einen spannungsabhängigen Umwandlungspunkt gekennzeichnete Reaktion eingeleitet wird, scheint sich allgemein durchgesetzt zu haben. Ebenso ist es wohl nicht strittig, daß letzten Endes die Gelatinebildung ein irreversibler Vorgang ist. Dagegen bestehen einstweilen noch Meinungsverschiedenheiten darüber, welche Teilvorgänge in dem Gesamtgeschehen als reversibel, welche als irreversibel aufzufassen seien. Außerdem sind noch eine ganze Anzahl anscheinend einfacherer Fragen ungeklärt, da sich auffallende Widersprüche zwischen den Angaben der verschiedenen Autoren feststellen lassen.

Für eine grundsätzliche, theoretische und praktische Reversibilität des gesamten Schrumpfungsvorganges haben sich mehrfach K. H. Meyer und Mitarbeiter ausgesprochen. K. H. Meyer (85) gibt an, daß sich die Reversibilität der thermischen Schrumpfung direkt erweisen lasse, da man durch langsames Dehnen in abwechselnd warmem und kaltem Wasser eine Rückkehr des geschrumpften Sehnenmaterials zu den Eigenschaften der nativen Sehne erzielen könne. Er verwendete zu seinen Versuchen 0,2 mm dicke, 5—10 cm lange Fäserchen aus der Kniesehne des Rindes, die sich durch Erwärmen auf 67° C auf $^1/_4$ ihrer Länge verkürzten. Das Verhalten der Sehne sei also „analog der Verwandlung des gereckten Kautschuks in gewöhnlichen Kautschuk und der Rückverwandlung in gereckten Kautschuk". Auch in einer neueren Arbeit vertreten Cherbuliez, Jeannerat und Meyer (86) den gleichen Standpunkt, worauf weiter unten noch eingegangen wird. Nach K. H. Meyer (85) ist die Analogie im Verhalten der Sehne und des gereckten Kautschuks sogar noch weitergehend, da ebenso wie dieser auch die Sehnenfaser durch Quellungsmittel zur Verkürzung gebracht wird, so z. B. durch Formamid von 30° C oder konz. Ameisensäure. Bei der Verkürzung in Formamid verschwindet das Röntgendiagramm der Sehne, woraus auf einen tiefgreifenden permutoiden Charakter dieser Quellung im Gegensatz zu der Quellung in verdünnten Säuren zu schließen sei.

Wöhlisch (87) konnte bisher eine Rückverwandlung der geschrumpften Sehne in natives Kollagen nicht beobachten, was natürlich keine Widerlegung der positiven Ergebnisse K. H. Meyer's bedeutet. Er fand, daß Rattenschwanzsehnen, die bei einer Temperatur von nur 60° C, d. h. etwa 2 bis 3° oberhalb ihres Umwandlungspunktes zum Schrumpfen gebracht wurden, sich bereits bei dieser Temperatur sehr schnell quantitativ in Gelatine verwandeln, im Gegensatz zu der häufig geäußerten Meinung, daß zu der Gelatinebildung längeres Kochen, unter Umständen sogar erst nach Vorbehandlung mit Kalk erforderlich sei. Auch aus den sehr viel festeren Rindersehnen konnte bereits bei 64° C Gelatine gewonnen werden, jedoch verlief bei diesem Material der Vorgang viel langsamer, und die Ausbeute war geringer.

Diese Unterschiede im Ablauf der Gelatinebildung erscheinen mir zur Erklärung der Widersprüche auf diesem Gebiete bedeutsam. Die damals von Wöhlisch aus diesen Ergebnissen gezogene Folgerung, das Material der thermisch geschrumpften Sehne, das Kollagen II, sei identisch mit Gelatine kann allerdings wohl kaum aufrecht erhalten werden. Es kann also wohl auch nicht aus den thermischen Messungen bei der Schrumpfung des Kollagens [Wöhlisch und du Mesnil (60)] die Umwandlungswärme des Kollagens I in Gelatine berechnet werden, wie dies Wöhlisch (87) versucht hatte. Der gefundene Wert von 16,8 cal/g gibt größenordnungsmäßig die Umwandlungswärme des Kollagen I in geschrumpftes Kollagen II an.

Bate Smith (88) hat die Reaktionskinetik der Umwandlung des Kollagens in Gelatine untersucht und findet einen monomolekularen Reaktionsablauf. Die Geschwindigkeitskonstante kann durch Arsenate und vor allem Phosphate stark erhöht werden. Ihr Minimum liegt beim isoelektrischen Punkt der Gelatine.

Küntzel und Prakke (89) bestreiten die Möglichkeit, das geschrumpfte Kollagen II in natives Kollagen I zurückzuverwandeln und glauben, daß K. H. Meyer (85) seine Versuche an Sehnen angestellt habe, die nur äußerlich geschrumpft waren, während das innere Sehnenmaterial noch nicht umgewandelt war. Sie vertreten die Auffassung, daß bereits bei der Schrumpfung zwei Vorgänge stattfinden, die praktisch nicht voneinander zu trennen sind:

„Der erste Vorgang, der zur Verkürzung führt, ist reversibel, wie es nach den Versuchen von Wöhlisch zu fordern ist, während der zweite Vorgang, der sekundär einsetzt, nachdem der erste statt-

gefunden hat, zu einer irreversiblen Zustandsänderung führt."

Der zweite Vorgang, der zur eigentlichen Verleimung der Faser führe, lasse sich durch Gerbung mit Formaldehyd [Kollagenreaktion von Ewald (65)] ausschalten, so daß dann die Schrumpfung völlig reversibel verlaufe. Den reversiblen Vorgang faßt Küntzel (61) als einen Schmelzvorgang auf. Der nachfolgende irreversible Vorgang soll in einem Zusammenknicken der Hauptvalenzketten mit irreversibler Desorientierung des Fasergefüges bestehen.

Die irreversible Desorientierung wird dann allerdings von Küntzel (vgl. S. 211 und 218 der Arbeit) als „Zusammenknäuelung der Kollagenmoleküle" bezeichnet und im Sinne der Kuhn'schen Fassung der kinetischen Elastizitätstheorie gedeutet. Da nun aber die kinetischen Längenänderungen der Moleküle reversibel sind, erscheint mir die eigentliche Ursache der vorausgesetzten Irreversibilität des zweiten Schrittes des Schrumpfungsvorganges in den Ausführungen von Küntzel doch noch nicht genügend präzisiert.

Trotzdem ist sein Grundgedanke, daß bei der Verleimung oder Schrumpfung des Kollagens ein reversibler und ein irreversibler Vorgang miteinander gekoppelt sind, besonders beachtenswert und trifft möglicherweise das richtige. Küntzel und Prakke fanden, daß die thermische Schrumpfung mit einer Wasserabgabe verbunden ist. Sie fanden das gleiche auch für die Schrumpfung durch Elektrolytwirkung und nahmen daraufhin an, daß der zur Schrumpfung führende Anlaß in beiden Fällen in der Entziehung eines in bestimmter Weise in das Gitter eingelagerten Strukturwassers (Hydratwassers der Kollagenmoleküle) bei der Schmelzung bestehe. Diese Befunde sind in Übereinstimmung mit der alten Angabe von Rollett (90), daß die Sehne bei der thermischen Umwandlung einen Gewichtsverlust erleidet. Vielleicht ist diese Wasserabgabe die Ursache der von Wöhlisch und du Mesnil (60) bei der thermischen Umwandlung des Kollagens dilatometrisch nachgewiesenen Volumvermehrung des Systems (vgl. Kap. V).

Grassmann (91) untersuchte die thermische Umwandlung des Kollagens mit fermentchemischer Methodik. Da natives Kollagen I im Gegensatz zum thermisch geschrumpften Kollagen II völlig trypsinfest ist, kann man nach Grassmann die Angreifbarkeit durch Trypsin als Maß einer erfolgten thermischen Umwandlung ansehen. Grassmann bestätigt auf diesem Wege den Befund von Wöhlisch und du Mesnil de Rochemont (17, 60), daß die Umwandlungstemperatur von Kollagen I in Kollagen II durch eine in der Faserrichtung wirkende Spannung zu höheren Temperaturen verschoben werde. Mit der Fermentmethodik ergibt sich dabei, daß eine thermische Umwandlung der völlig unbelasteten Faser schon bei etwa 52° C, d. h. bei einer wesentlich tieferen Temperatur nachweisbar wird, als bei der einfachen Registrierung der Längenänderungen. Versuche, eine Reversibilität der Schrumpfung nach dem Vorgange von K. H. Meyer (85) unmittelbar nachzuweisen, hatten ebensowenig Erfolg, wie die entsprechenden Versuche von Küntzel und Prakke (89). Chemische Veränderungen konnten bei der Schrumpfung bisher nicht gefunden werden, wenigstens bleiben der Stickstoff- und der Kohlenhydratgehalt der Kollagenfaser unverändert. Das gleiche soll nach Grassmann im Gegensatz zu den Angaben von Rollett (90) sowie Küntzel und Prakke für den Wassergehalt der Faser zutreffen. Diese wichtige Frage bedarf zur Klärung des sehr auffallenden Widerspruches einer erneuten Überprüfung.

Ähnlich wie Küntzel vertreten neuerdings auch Cherbuliez, Jeannerat und K. H. Meyer (86) die Auffassung, daß sich bei der thermischen Umwandlung der Sehne ein reversibler und ein irreversibler Vorgang überlagern. Sie entwickeln hierüber des näheren folgende Vorstellungen:

1. Der reversible Vorgang soll in dem Schmelzen der Kristallite des Kollagen I bestehen, wobei es zur Schrumpfung in der Faserrichtung und zur Umwandlung in das kautschukelastische Kollagen II komme. Der Vorgang soll zu einem „zweidimensionalen Lösen der Ketten im Quellwasser" führen.

2. Der irreversible Vorgang soll in einer Hydrolyse bestehen, die unter Zerstörung des dreidimensionalen Netzes und Kettenverkleinerung das Material angreifbar für Trypsin, plastisch deformierbar und zunehmend wasserlöslich macht. Nach erfolgter Lösung führt die Hydrolyse unter fortschreitender Kettenverkleinerung zur Abnahme der Viskosität der Gelatine. Dieser irreversible Vorgang stellt die eigentliche Verleimungsreaktion vor.

Im Gegensatz zu Küntzel (61, 89) rechnen also die Autoren den Vorgang der thermischen Sehnenverkürzung (das „Zusammenschnurren" der Sehne) mit zu dem reversiblen Anteil der thermischen Umwandlung. Es soll nach ihren Angaben gelingen, die beiden Phasen, die physikalische des schmelzungsartigen Gitterzusammenbruchs und die chemische der Hydrolyse, fast vollständig voneinander zu trennen und in beliebiger Reihenfolge auszuführen. Vorsichtiges „Schmelzen" soll die Polypeptidketten des Kollagens mit ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Trypsin intakt lassen. Vorsichtige kalte Hydrolyse in 2proz. Natronlauge soll dagegen das Kristallgitter be-

stehen lassen, so daß es nicht zur Schrumpfung kommt, macht das Material aber angreifbar für Trypsin. In diesem Falle genüge es, die Kristallite durch Erwärmen in Wasser zu zerstören, um Gelatine zu erhalten. Das native trypsinfeste Kollagen I wird nach Cherbuliez, Jeannerat und K. H. Meyer von Papain angegriffen. Die Angreifbarkeit durch Trypsin soll dadurch zustande kommen, daß durch die Hydrolyse erst endständige Karboxylgruppen freigelegt werden, ohne deren Anwesenheit das Trypsin, das nach Waldschmidt-Leitz eine Karboxyproteinase vorstellt, keinen Abbau bewirken könne.

Verhindert man nach dem Verfahren von Wöhlisch (17, 60) durch starken Zug in der Faserrichtung die Umwandlung des Kollagen I in Kollagen II, so wird nach den Angaben von Cherbuliez, Jeannerat und Meyer das Material bei Behandlung in Wasser von 72° C im Sinne einer starken Abnahme der Trypsinfestigkeit verändert, was auf eine Hydrolyse ohne vorangegangene reversible Schrumpfung zurückgeführt wird.

Der Befund erinnert stark an die von Wöhlisch und du Mesnil (60) gefundene Auflösung des Kollagens in Wasser von 95—100° C bei Verhinderung der Schrumpfung durch kräftige Spannung. Vermutlich handelte es sich dabei um eine Gelatinebildung aus Kollagen I ohne vorherige Schrumpfung zu Kollagen II. Da die Entstehung echter Gelatine bei diesem Versuch nicht direkt nachgewiesen wurde, sollte die Frage, ob zur Bildung von Gelatine aus Kollagen das Stadium des Kollagen II unbedingt passiert werden muß oder nicht, durch einwandfreie Versuche entschieden werden. Endlich bedürfen die Widersprüche zwischen den Angaben von K. H. Meyer und Mitarbeitern einerseits, Küntzel und Grassmann andererseits in der Frage nach der praktischen Reversibilität der thermischen Umwandlung des Kollagens dringend der Aufklärung.

Was die elastischen Eigenschaften der kollagenen Materialien, insbesondere der Sehne und ihrer Umwandlungsprodukte betrifft, so finden K. H. Meyer und Ferri (42) an der nativen Sehne eine Abnahme der Spannung mit steigender Temperatur, entsprechend der Angabe von Wöhlisch und Clamann (79, 80), daß die unveränderte Sehne einen positiven l. th. Ak. ($\alpha = +\ 1{,}72 \cdot 10^{-4}$) aufweise.

Aus der Neigung der Kraft-Temperaturkurve, deren Tangente die im absoluten Nullpunkt errichtete Ordinate auf dem positiven Ast schneidet, ist nach K. H. Meyer und Ferri zu schließen, daß die innere Energie der Sehne bei der Dehnung zunimmt. Die Sehne entspricht also, wie dies wohl stets angenommen wurde, dem Verhalten der gewöhnlichen Festkörper, bei deren Dehnung Arbeit gegen Anziehungskräfte geleistet wird.

Die thermisch umgewandelte Sehne (Kollagen II) zeigt nach Meyer und Ferri ebenso wie unvulkanisierter Kautschuk starkes Nachlassen der angelegten Spannung durch Relaxation. Die Molekülketten gleiten hier voneinander ab, sie fließen.

Die Veränderung, welche die native Sehne durch Formaldehydbehandlung [Ewald-Reaktion (65)] erfährt, entspricht weitgehend den Veränderungen des Kautschuks bei der Vulkanisation: der „Schmelzpunkt" des Materials ist erhöht, das Fließen stark vermindert. Aus dem Kraft-Temperaturdiagramm des bei 80—90° C thermisch umgewandelten Materials läßt sich schließen, daß bei seiner Dehnung Kristallisationswärme frei wird. Dieses Material steht in seinen thermoelastischen Eigenschaften dem Nackenband sehr nahe. In Analogie zu der bei der Vulkanisation des Kautschuks angenommenen dreidimensionalen Vernetzung der Kautschukketten durch Schwefelbindungen nehmen K. H. Meyer und Ferri bei der Veränderung der Sehne durch Formaldehyd eine Vernetzung der Eiweißketten durch CH_2-Brücken gemäß folgender Reaktion an:

$$R\,NH_2 + \underset{H_2}{\overset{O}{C}} + H_2NR \rightarrow R-NH-\underset{H_2}{\overset{O}{C}}-NH-R + H_2O.$$

3. Das Elastoidin.

Ganz ähnliche thermische Zustandsänderungen wie beim Kollagen kann man bei den Elastoidinfäden der Haifische beobachten. Das Elastoidin ähnelt in seiner Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Alkalien dem Elastin, unterscheidet sich aber von diesem in seiner chemischen Zusammensetzung [Krukenberg (92)]. Es wird im nativen Zustande ebensowenig von Trypsin angegriffen wie das Kollagen. In polarisationsoptischer Hinsicht verhält sich der Elastoidinfaden wie alle echt fibrillärgebauten tierischen Gebilde, d. h. er ist positiv einachsig doppelbrechend, wobei die optische Achse mit der Fadenachse zusammenfällt [W. I. Schmidt (64)]. Bei der röntgenspektrographischen Untersuchung geben die Elastoidinfäden ebenso wie die kollagene Faser ein Faserdiagramm [Champetier und Fauré-Fremiet (93)]. Die Erscheinung der thermischen Umwandlung des Elastoidins wurde erstmalig von W. I. Schmidt beschrieben und von Wöhlisch (17) als ein der thermischen Umwandlung des Kollagens thermodynamisch gleichartiger, also grundsätzlich reversibler Vorgang aufgefaßt. Die thermische Umwandlung verläuft beim Elastoidin in höchst eigenartiger Form: die Fäden verkürzen sich nach den Angaben von Schmidt zwischen 56 und 60° C plötzlich auf etwa $^1/_3$, nach Fauré-Fremiet (94) sogar auf $^1/_4$ ihrer Ausgangslänge im genuinen Zustand (Zustand I), um sich bei Wiederabkühlung auf mehr als das doppelte ihrer Länge im verkürzten Zustand (Zustand II) wiederauszudehnen. In Analogie zum „Kollagen I" und „Kollagen II" [Wöhlisch (17, 60)] wollen wir mit Fauré-Fremiet (95) die beiden Zustandsformen des Elastoidins als Elastoidin I bzw. II bezeichnen.

Bei der thermischen Verkürzung geht der Elastoidinfaden aus dem positiv doppelbrechenden in den negativ doppelbrechenden Zustand über, um bei der Ausdehnung durch Wiederabkühlung wieder positiv doppelbrechend zu werden [W. I. Schmidt (64)]. Das Röntgen-Faserdiagramm des Elastoidin I geht bei der thermischen Umwandlung in Elastoidin II

in das Diagramm einer amorphen Substanz über [Champetier und Fauré-Fremiet (93)]. Wie das Kollagen II ist auch das Elastoidin II im Gegensatz zu dem sehr festen Kollagen I und Elastoidin I von kautschukartiger Dehnbarkeit.

Eine von Wöhlisch im Jahre 1927 im Sinne seiner Untersuchungen über die Thermodynamik der Kollagenumwandlung begonnene Arbeit über das Elastoidin konnte aus äußeren Gründen nicht abgeschlossen werden. Jedoch hat sich Fauré-Fremiet neuerdings sehr eingehend mit der Elastoidinumwandlung befaßt und ist dabei zu Ergebnissen gekommen, die größtenteils mit dem übereinstimmen, was aus Gründen der Analogie zum Kollagen zu erwarten war.

Das elastische Verhalten des Elastoidin I ist nach Fauré-Fremiet (94) durch eine lineare Beziehung zwischen Spannung und Dehnung gekennzeichnet, was bei tierischen Geweben eine Ausnahme vorstellt, während die Dehnungskurve des Elastoidin II, wenn man dies Material bei einer oberhalb seines Umwandlungspunktes gelegenen Temperatur untersucht, etwa mit der des elastischen Gewebes übereinstimmt. Die der Dehnung des Elastoidin II sich widersetzende Kraft nimmt mit sinkender Temperatur ab. Hieraus darf jedoch nicht ohne weiteres auf eine Zunahme des Elastizitätsmoduls mit sinkender Temperatur geschlossen werden, was dem Verhalten der andern kautschukartigen Materialien widersprechen würde. Vielmehr beruht diese Erscheinung wohl auf einer starken Zunahme der inneren Reibung des Materials mit sinkender Temperatur. Ich möchte vermuten — dies scheint noch nicht geprüft zu sein —, daß beim Elastoidin II wie auch bei den andern kautschukartig-elastischen Materialien die im Elastizitätsmodul zum Ausdruck kommende elastische Kraft bei konstanter Länge wenigstens in einem bestimmten Dehnungsbereich proportional der absoluten Temperatur zunimmt und dadurch ihre kinetische Natur erweist.

Nach Fauré-Fremiet und Woelfflin (96) zeigen die Elastoidinfäden einen ziemlich scharf definierten, auf etwa 0,5° genau bestimmbaren Umwandlungspunkt, wie ihn Wöhlisch (17, 60) bei lockerem kollagenem Gewebe fand, nicht ein breites Umwandlungsintervall, wie es das feste kollagene Gewebe der Sehne aufweist. Der Umwandlungspunkt des Elastoidin I wird durch eine Erhöhung der Spannung in ganz ähnlicher Weise erhöht wie der des Kollagen I [Wöhlisch (17, 60)], des Kautschuks [v. Susich (71), Thiessen und Willstadt (72, 73)] und der Guttapercha [K. H. Meyer (74)]. Es gibt einen oberen Grenzwert des Umwandlungspunktes bei etwa 81° C, der durch weitere Steigerung der Spannung nicht überschritten werden kann. Ebenso wie eine Spannungserhöhung wirkt sich auch eine Dehydratation der Fasern auf den Umwandlungspunkt aus. Die aus Gründen der Analogie zum Kollagen wichtige Frage, ob die Umwandlung selbst mit einer Dehydratation bzw. mit einer Volumänderung des Materials verbunden ist oder nicht, sollte unbedingt untersucht werden. Eine große Anzahl von Verbindungen, vor allem solche, die hydratationssteigernd wirken, haben die Fähigkeit, den Umwandlungspunkt des Elastoidins zu senken.

Was die besonders wichtige Frage nach der Reversibilität der Umwandlung des Elastoidins betrifft, so läßt sich nach Fauré-Fremiet (97) durch die kombinierte Einwirkung einer Dehnung des Elastoidin II auf seine Ausgangslänge im Zustand I und gleichzeitige Senkung der Temperatur nur hinsichtlich gewisser Eigenschaften eine Rückkehr zum Zustand I erreichen. Die Fasern zeigen nämlich nach dieser Behandlung wieder die gleichen optischen, elastischen und röntgenoptischen [Champetier und Fauré-Fremiet (93)] Eigenschaften, wie vor der thermischen Umwandlung. Daß trotzdem der Zustand I nicht völlig wiederhergestellt worden ist, geht daraus hervor, daß bei abermaliger Erwärmung die Verkürzung der Faser nicht plötzlich bei dem für das genuine Material charakteristischen Umwandlungspunkt, sondern allmählich, und zwar bereits bei etwa 28° C, einsetzt, um bei etwa 60 — 65° C, d. h. in der Gegend des Umwandlungspunktes des Elastoidins I, ihren vollen Wert zu erreichen. Das Material weist jetzt also keinen scharfen Umwandlungspunkt, sondern ein sehr breites Umwandlungsintervall auf. Weiterhin ist die mangelhafte Reversibilität der Elastoidinumwandlung auch daraus zu ersehen, daß einmal thermisch umgewandeltes und dann wieder auf die Ausgangslänge zurückgebrachtes Elastoidin im Gegensatz zum trypsinfesten Elastoidin I fast ebenso leicht von Trypsin angegriffen wird wie Elastoidin II. Es scheint also auch beim Elastoidin neben der grundsätzlich reversiblen Verkürzungsreaktion ein irreversibler Vorgang abzulaufen, wie man dies beim Kollagen wohl annehmen muß. Vielleicht steht dies damit in Zusammenhang, daß nach Fauré-Fremiet (97) bei längerdauernder Einwirkung höherer Temperatur auf das Elastoidin eine Bildung löslicher Proteine durch Hydrolyse erfolgt.

Eine Analyse der thermischen Vorgänge bei der Umwandlung des Elastoidins im Sinne von Wöhlisch und du Mesnil (17, 60) liegt noch nicht vor.

4. Die Muskulatur.

Die Ähnlichkeit im elastischen Verhalten des ruhenden und des tätigen Muskels mit dem Kautschuk ist von physiologischer Seite des öfteren, in jüngster Zeit vor allem von Ebbecke (98, 99), betont worden. Zur Entscheidung darüber, ob man die elastischen Eigenschaften des ruhenden und vielleicht auch die des tätigen Muskels im Sinne der statistisch-kinetischen Theorie deuten kann, ist vor allem wiederum eine eingehende Kenntnis der thermoelastischen Eigenschaften der Muskulatur erforderlich.

Man hat in älterer und neuerer Zeit häufig versucht, die thermische Ausdehnung des Muskels direkt zu messen oder aus der bei adiabatischer Dehnung des Muskels auftretenden Wärmetönung, dem thermoelastischen Effekt, auf Vorzeichen und Größe des l. th. Ak. Schlüsse zu ziehen. Eine eingehende Darstellung des älteren Schrifttums zu dieser Frage findet sich bei Wöhlisch und Clamann (79). In dieser Arbeit wurden systematisch die Fehlerquellen untersucht, welche die Messungen der thermoelastischen Eigenschaften bei der Muskulatur gegenüber andern tierischen Ge-

weben, wie z. B. Sehne oder elastisches Gewebe, so außerordentlich erschweren, daß sichere und theoretisch verwertbare Daten damals nicht vorlagen. Hier sind vor allem zu nennen:

1. die beim Muskel sehr ausgesprochenen Erscheinungen der elastischen und thermischen Nachwirkung,
2. der sehr kleine Wert des Elastizitätsmoduls,
3. der verhältnismäßig kleine Wert des l. th. Ak.

Punkt 2. und 3. haben zur Folge, daß die bei den thermischen Längenänderungen des Muskels auftretenden, zur Betätigung der Registriervorrichtung verfügbaren Kräfte sehr klein sind, denn für einen Muskel mit dem l. th. Ak. α, dem Querschnitt q und dem Elastizitätsmodul E hat die pro Grad Temperaturerhöhung auftretende Änderung der Zugkraft p den Wert [Wöhlisch (100, 101)]

$$\left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_L = -q\,E\,\alpha.$$

Für einen Muskel von $q = 5$ mm² (Froschsartorius), $E = 10{,}0$ g/mm² und $\alpha = -1{,}0 \cdot 10^{-4}$ berechnet sich die Zugkraft pro Grad Temperaturerhöhung zu nur 0,005 g. Wegen der Kleinheit dieses Wertes muß man bei direkter Registrierung der thermischen Längenänderungen des Muskels eine genügend empfindliche, möglichst reibungslos arbeitende Registriervorrichtung verwenden. Bei Versuchen, die thermische Ausdehnung indirekt aus dem thermoelastischen Effekt zu ermitteln, ist man nicht besser daran, da die adiabatische Temperaturänderung dT bei der Dehnung sowohl dem Elastizitätsmodul E wie dem Ausdehnungskoeffizienten α direkt proportional ist, wie die bekannte, in geeigneter Weise umgeformte Thomson'sche Gleichung [Wöhlisch und Renk (102)] zeigt

$$dT = -\frac{T\,\alpha\,L_0\,E\,q}{C_p\,L}\,dL,$$

in der L_0 die Länge des Materialstreifens bei 0° C, C_p seine Wärmekapazität bei konstanter Belastung und dL die adiabatische Längenänderung bedeuten.

Es erwies sich als notwendig, für die direkte Messung der thermischen Ausdehnung, die von vornherein aussichtsreicher erschien als die indirekte aus dem thermoelastischen Effekt, ein mit Spiegelablesung arbeitendes Spezialinstrument, das optische Lineardilatometer [Wöhlisch (100, 101)] zu konstruieren, bei dem die wesentlichsten Fehler der früher zu derartigen Messungen verwendeten Dilatometer vermieden sind. Dieses Instrument ist infolge der vorzüglichen Lagerung seines Drehsystems sehr reibungsarm, es erlaubt sehr starke Vergrößerungen der Ausschläge (1000fach und darüber) und gestattet die Ausführung der Messung bei weitgehender Variation der Anfangsdehnung des Materials, so daß der Ausdehnungskoeffizient als Funktion des Dehnungsgrades gemessen werden kann. Vor allem aber ist bei diesem Instrument dadurch, daß die Längsdimensionen des Muskels und der ihn tragenden Metallteile des Dilatometers senkrecht und nicht parallel zueinander angeordnet sind, vermieden, daß die thermischen Längenänderungen des Muskels mit denen der Metallteile in unkontrollierbarer Weise interferieren. Alle früher für direkte Messungen der thermischen Ausdehnung der Muskulatur verwendeten Dilatometer weisen diesen „Interferenzfehler", der alle damit angestellten Messungen wertlos macht, auf. Schließlich muß noch berücksichtigt werden, daß der Muskel bei Temperaturänderungen nachweislich eine Änderung seines Auftriebes in der ihn umgebenden Ringerlösung erfährt, ein Effekt, der eine thermische Längenänderung vortäuschen kann. Dieser „Auftriebsfehler" macht sich vor allem im Bereiche geringer Dehnungen des Materials störend bemerkbar. Seine Beseitigung gelang erst unlängst [Wöhlisch und Renk (102)] dadurch, daß der Muskel in der ihn umgebenden Lösung durch eine Platte aus Quarz, die wegen ihrer äußerst geringen thermischen Ausdehnung nicht störend wirkt, unterstützt wird. Selbstverständlich müssen die hier in Betracht kommenden Fehler auch berücksichtigt werden, wenn anstatt der thermischen Längenänderungen bei konstanter Belastung die thermischen Spannungsänderungen bei annähernd konstanter Länge gemessen werden sollen, wie dies unlängst K. H. Meyer und Picken (43) versucht haben. Sie verwendeten zu ihren Messungen das Dynamometer von Polanyi (103). Aus der Konstruktionszeichnung dieses Instrumentes [bei K. H. Meyer und Ferri (35)] geht indes hervor, daß es sowohl den Interferenzfehler wie auch den Auftriebsfehler aufweisen muß. Es ist offenbar von seinem Konstrukteur Polanyi gar nicht für Messungen bei Temperaturvariation bestimmt und m. W. auch nur zu Messungen unter isothermischen Bedingungen verwendet worden [Karger und Schmid (104)].

Die Methodik der thermoelektrischen Messung des thermoelastischen Effektes ist vor allem von Hill und Hartree (105, 106) entwickelt worden. Anstatt der üblichen Galvanometer kann als besonders schnellregistrierendes Instrument das von Wöhlisch und Clamann (28, 29) angegebene Elektronenröhren-Mikrovoltmeter in solchen Fällen mit Erfolg verwendet werden, in denen es nicht auf äußerste Empfindlichkeit ankommt [vgl. z. B. Reichel (107), Wöhlisch und Clamann (27, 80)].

Die von Hill und Hartree erzielten Ergebnisse dürfen wohl als die ersten sicheren Belege dafür angesehen werden, daß bei der lebenden Skelettmuskulatur wirklich — wenigstens unter gewissen Bedingungen — ein negativer l. th. Ak. vorhanden ist, und der Muskel sich also wie alle kautschukartig-elastischen Systeme auch thermoelastisch anomal verhält. Nach den direkten Messungen der thermischen Ausdehnung durch Wöhlisch und Clamann (79) erweist sich indes das thermoelastische Verhalten der Muskulatur doch als wesentlich kom-

plizierter. Der l. th. Ak. des lebenden Muskels variiert nämlich sehr stark mit dem Dehnungsgrad. Er ist bei mittlerer Dehnung stets negativ (Größenordnung: $\alpha = -1{,}0 \cdot 10^{-4}$), bei Dehnungsgraden oberhalb von etwa 37 Proz. stets positiv (Größenordnung: etwa $\alpha = +5{,}0 \cdot 10^{-5}$).

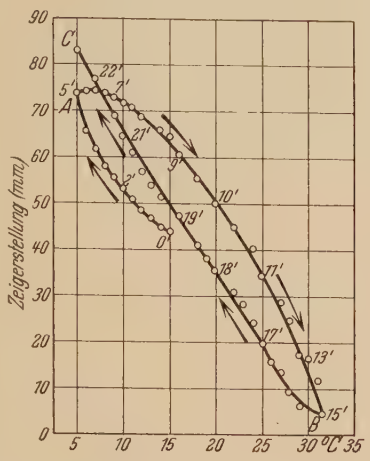


Fig. 12. Lineare thermische Ausdehnung eines lebenden Skelettmuskels (M. Sartorius des Frosches) bei mittlerer Dehnung (29,4 Proz.). 600fache Vergrößerung der wirklichen thermischen Längenänderungen durch das optische Lineardilatometer. Das Diagramm zeigt die reversible Abnahme der Länge mit steigender Temperatur. Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient ist also negativ: $\alpha = -1{,}03 \cdot 10^{-4}$ [Wöhlisch und Clamann (79)].

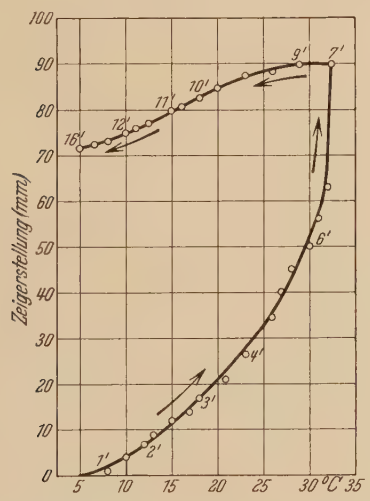


Fig. 13. Lineare thermische Ausdehnung eines lebenden Skelettmuskels (M. Sartorius des Frosches) bei starker Dehnung (58 Proz.). 600fache Vergrößerung der wirklichen thermischen Längenänderungen durch das optische Lineardilatometer. Das Diagramm zeigt die Zunahme der Länge mit steigender Temperatur. Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient ist also positiv: $\alpha = +6{,}82 \cdot 10^{-5}$ [Wöhlisch und Clamann (79)].

Die vorher beim Muskel unbekannte Erscheinung des Umschlagens des l. th. Ak. von negativen zu positiven Werten durch Dehnung hat der Muskel mit dem elastischen Nackenband gemeinsam [vgl. Wöhlisch (26)]. Reversible Aufhebung der Erregbarkeit des Muskels durch Elektrolytentziehung verändert das thermoelastische Verhalten sehr auffallend im Sinne einer Steigerung der Negativität des l. th. Ak., ein Befund, der zur Zeit von uns weiter verfolgt wird. Am toten Muskel fanden Wöhlisch und Clamann (79) im Gegensatz zu Hill und Hartree (105, 106) stets einen positiven l. th. Ak. in allen Dehnungsbereichen. Keine völlige Aufklärung konnte mit dem damals verwendeten Lineardilatometer in der Frage nach dem thermoelastischen Verhalten des nur minimal gedehnten oder völlig ungedehnten Muskels erzielt werden. Unter diesen Bedingungen ergab sich nur im Temperaturbereich oberhalb von etwa 16° C stets mit Sicherheit ein negativer l. th. Ak., unterhalb dieser Temperatur verlief die Kurve der thermischen Ausdehnung jedoch so, als ob der Muskel jetzt einen positiven l. th. Ak. besäße. Jedoch konnte gezeigt werden, daß hier möglicherweise eine Täuschung durch den damals unvermeidbaren „Auftriebsfehler" vorlag. Wöhlisch und Clamann hielten es daraufhin für das Wahrscheinlichste, daß der ungedehnte Muskel in Wirklichkeit auch unterhalb von 16° C einen negativen l. th. Ak. aufweist.

Hill's Mitarbeiter Feng (108) überprüfte daraufhin mit verbesserter thermoelektrischer Methodik die älteren Messungen des thermoelastischen Effektes von Hill und Hartree und kam zu einer weitgehenden Bestätigung der Angaben von Wöhlisch und Clamann. Auch er fand das Umschlagen des l. th. Ak. von negativen zu positiven Werten durch stärkere Dehnung und erhielt entgegengesetzte Ergebnisse bei lebender und toter Muskulatur. Nur falls der Muskel bei 0° C abstirbt, soll er noch längere Zeit nach vollkommenem Verlust der Erregbarkeit das thermoelastische Verhalten des lebenden Muskels beibehalten. Diese Angabe konnte neuerdings von meinem Mitarbeiter Renk bestätigt werden.

K. H. Meyer und Picken (43) geben an, daß der Muskel im Bereiche sehr kleiner Dehnungen einen echten negativen thermischen Spannungskoeffizienten, somit auch einen echten positiven l. th. Ak. besitze. Der positive l. th. Ak. sei also unter diesen Bedingungen nicht durch den Auftriebsfehler vorgetäuscht, wie dies Wöhlisch und Clamann (79) annahmen. Da jedoch das von Meyer und Picken verwendete Dynamometer von Polanyi, wie oben erwähnt, sowohl „Interferenzfehler" wie „Auftriebsfehler" aufweist, können diese Versuche nicht als entscheidend angesehen werden. Mit dem verbesserten optischen Lineardilatometer, das frei von beiden

Fehlern ist, konnten Wöhlisch und Renk (109) zeigen, daß in Wirklichkeit der Skelettmuskel auch bei minimaler oder fehlender Dehnung einen negativen l. th. Ak. aufweist, vorausgesetzt, daß zu den Versuchen ein Muskelpräparat verwendet wird, das frei von Faszie (kollagener Hülle) ist. An faszienhaltigen Muskeln konnten bei fehlender Dehnung überhaupt keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten werden. Dies ist verständlich, da das kollagene Material nach Wöhlisch und Clamann (79) einen stets positiven l. th. Ak. aufweist, der mit dem negativen des Muskels in störender Weise interferieren kann. Der faszienfreie Muskel zeigt nach den Versuchen von Wöhlisch und Renk das Umschlagen des negativen l. th. Ak. zu positiven Werten bei starker Dehnung in gleicher Weise wie der faszienhaltige, so daß dieser Effekt wohl mit Sicherheit eine Eigenschaft der Muskelfaser selbst vorstellt. K. H. Meyer und Picken haben aus ihren Versuchen weittragende Schlüsse auf den molekularen Aufbau des Muskels gezogen, die nach den Messungen von Wöhlisch und Renk nicht haltbar sind. Das aus Myosinfasern bestehende kontraktile Material ist, wofür auch zahlreiche andere Erscheinungen sprechen, im Gegensatz zu der Annahme von Meyer und Picken von vornherein genügend geordnet, um auch ohne weitere Orientierung durch Dehnung einen negativen l. th. Ak. zu ergeben, der sicherlich in der Hauptsache kinetisch gedeutet werden muß. Erst im Bereiche starker Dehnungen, nach Ausgleich aller Faltungen der Myosinketten, ist der elastische Widerstand eine rein dynamische Erscheinung, was im positiven l. th. Ak. seinen Ausdruck findet. Der Muskel weist nach unsern Messungen in allen diesen Dingen ein dem elastischen Gewebe völlig analoges Verhalten auf, mit dem einen Unterschied, daß sein negativer l. th. Ak. zahlenmäßig sehr viel kleiner ist. Über die relativen Anteile der kinetischen und dynamischen Effekte am elastischen Widerstand sollen uns weitere Versuche mit einwandfreier Methodik Aufschluß verschaffen.

Ich möchte darauf hinweisen, daß das Studium der thermoelastischen Eigenschaften des Muskels zunehmende Bedeutung auch für die Theorie des Vorganges der Muskelkontraktion erlangt. Es sind hier vor allem die Untersuchungen von Reichel (107) zu nennen, der mit dem Elektronenröhren-Mikrovoltmeter von Wöhlisch und Clamann (28, 29) die Beziehungen der thermoelastischen Effekte zur Wärmetönung des zuckenden Muskels untersuchte und die initiale Wärmebildung als „thermoelastischen Effekt der inneren Dehnung" auffaßt.

Die elastischen und thermoelastischen Eigenschaften der Herzmuskulatur sind erst in jüngster Zeit quantitativ untersucht worden. Wöhlisch und Clamann (110) fanden am intakten ruhenden Ventrikel des Froschherzens, am Herzstreifenpräparat und vergleichsweise am Musculus Sartorius des Frosches einen grundsätzlich gleichartigen Verlauf der Dehnungskurve mit der für alle tierischen Gewebe kennzeichnenden Zunahme des elastischen Widerstandes mit steigender Dehnung (vgl. hierzu Fig. 14). Als auffallender Unterschied ergab sich

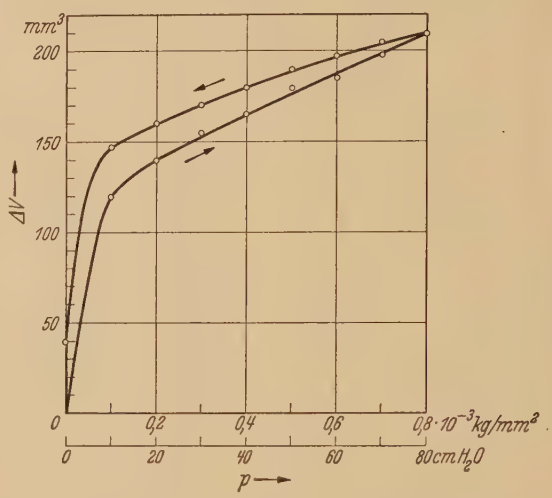


Fig. 14. Dehnungsversuch an der ruhenden Kammer des lebenden Froschherzens. Volumänderung ΔV als Funktion des Kammerinnendruckes p. Aus dem Diagramm ergeben sich die Elastizitätsmoduln

$$E_{Min} = 0{,}00019 \text{ kg/mm}^2$$

für den Beginn und

$$E_{Max} = 0{,}0030 \text{ kg/mm}^2$$

für das Ende der Dehnungskurve

[Wöhlisch und Clamann (110)].

jedoch, daß der aus den Dehnungskurven entnommene, mit dem Dehnungsgrad variable Elastizitätsmodul E beim Herzen viel kleinere Werte aufweist, als beim Skelettmuskel. Berechnet man zum Vergleich je einen Wert des E-Moduls für den Beginn der Dehnungskurve (E_{Min}) und für ihren linearen Endverlauf (E_{Max}), so ist der Quotient $F = \frac{E_{Max}}{E_{Min}}$ ein Maß für die im Verlauf der Dehnung eintretende Verfestigung des Materials und kann zweckmäßig als Verfestigungsgrad bezeichnet werden. Er weist beim Sartorius wesentlich höhere Werte auf als beim Herzmuskel. Ob dies ein allgemeines Gesetz vorstellt, ist noch nicht untersucht worden. Die wichtigsten von Wöhlisch und Clamann ermittelten Daten sind in Tabelle VII zusammengestellt.

Tabelle VII.

Objekt	E_{Min} (kg/mm²)	E_{Max} (kg/mm²)	$F=\frac{E_{Max}}{E_{Min}}$
Herzventrikelstreifen	0,00036	0,0034	9,45
Gesamtventrikel . .	0,00018	0,00295	16,40
M. Sartorius	0,00125	0,0523	41,80

Die Untersuchung des thermoelastischen Verhaltens des Herzmuskels durch Wöhlisch und Renk (102) ergab grundsätzlich gleichartige Verhältnisse wie beim Skelettmuskel. Fig. 15 zeigt den l. th. Ak. der Herzmuskulatur

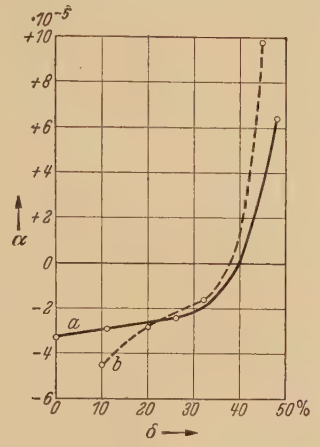


Fig. 15. Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient α zweier lebender Muskelstreifen aus der Herzkammer des Frosches als Funktion der prozentualen Dehnung δ. Das Diagramm zeigt das Umschlagen der bei schwacher Dehnung negativen α-Werte zu positiven Werten durch stärkere Dehnung [Wöhlisch und Renk (102)].

des Frosches als Funktion des Dehnungsgrades. Wie bei der Skelettmuskulatur und beim elastischen Gewebe ist also auch hier der l. th. Ak. von vornherein negativ, um bei höheren Dehnungsgraden zu positiven Werten umzuschlagen. Dieses Umschlagen ist bei allen drei Materialien eine reversible Erscheinung, nach Entlastung ist der l. th. Ak. wieder negativ. Der l. th. Ak. des toten Herzmuskels ist stets positiv. Die Untersuchung der thermoelastischen Eigenschaften gelang bisher nur am Froschherzen. Sie bietet wegen der Kleinheit dieses Objektes besondere Schwierigkeiten. Versuche an dem viel größeren Herzen der Schildkröte hatten keinen Erfolg, da es nicht gelang, in diesem Falle die Automatie der Herzmuskulatur, d. h. ihre Fähigkeit spontan rhythmisch zu schlagen, zu beseitigen.

Eine ausführliche Erörterung der Beziehungen zwischen den elastischen, thermoelastischen, optischen und röntgenoptischen Eigenschaften der Muskulatur und ihrem Aufbau aus muskelspezifischen Eiweißkörpern geht über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinaus. Ich verweise deshalb auf die neueste zusammenfassende Darstellung dieses Gebietes von H. H. Weber (111).

VII. Schlußwort: Hypothetisches.

Meine Untersuchungen über die kautschukartig-elastischen tierischen Gewebe nahmen seinerzeit ihren Ausgang von der Beschäftigung mit einem der wichtigsten Probleme der Physiologie, dem der Muskelkontraktion. Es leitete mich dabei die Überzeugung, daß man bei der Erforschung der mit Längenänderungen verbundenen Zustandsänderungen dieser Gebilde zu Vorstellungen gelangen müsse, die der Aufklärung des so rätselhaften Mechanismus der Muskelkontraktion dienlich sein könnten. Fragt man sich nach der Auswertbarkeit des bisher Erreichten für das Kontraktionsproblem, so erscheint mir eins der wichtigsten Ergebnisse der eingeschlagenen Forschungsrichtung dies zu sein, daß sie uns, wenn auch bisher keine fertigen Lösungen, so doch wertvolle Fragestellungen geliefert hat.

Eine der interessantesten dieser Fragestellungen ergibt sich heute nahezu zwangsläufig bei einem Vergleich der elastischen Eigenschaften des erschlafften, ruhenden und des kontrahierten, tätigen Muskels. Ist schon der erschlaffte Muskel ein „kautschukartig-elastisches" Gebilde, so trifft dies — wenigstens dem äußeren Anschein nach — noch mehr für den weit stärker dehnbaren kontrahierten Muskel zu. Sind vielleicht also auch die Kräfte, die sich der Dehnung des kontrahierten Muskels widersetzen und die ihn aus dem erschlafften in den kontrahierten Zustand versetzt haben, kinetischer Natur? Die rein elastischen Eigenschaften des kontrahierten Muskels: seine hohe Dehnbarkeit und seinen niedrigen Elastizitätsmodul, kann man unbedingt als wichtige Gründe zugunsten einer derartigen Annahme anführen. Oder bildet vielmehr der kontrahierte Muskel eine vollständige Ausnahme unter allen bisher bekannten kautschukartig-elastischen Systemen, insofern er allein nicht durch einen kinetischen, sondern durch einen atomdynamischen Mechanismus zur Verkürzung gebracht wird? Aus Analogiegründen muß letztere Annahme von vornherein als nicht besonders wahrscheinlich angesehen werden, und so wird man denn die Möglichkeit einer kinetischen Natur des Kontraktionsmechanismus einstweilen wenigstens als eine berechtigte Arbeitshypothese gelten lassen. Ihrer Prüfung stehen gegenwärtig allerdings sehr beträchtliche experimentelle Schwierigkeiten entgegen, da immer noch der Nachweis thermoelastischer Anomalie das sicherste Kennzeichen der kinetischen Natur elastischer Verkürzungskräfte bildet. Beim Muskel ist es aber mit den heutigen Mitteln kaum möglich, zu sicheren Angaben über das thermoelastische Verhalten des kontraktilen Materials im Zustande der Muskelkontraktion zu gelangen, ohne daß auf die hier auftretenden Schwierigkeiten an dieser Stelle näher eingegangen werden könnte.

Die hier vorgetragenen Ausführungen sollen nicht etwa eine neue „Theorie der Muskelkontraktion", sondern bestenfalles Arbeitshypothesen vorstellen. Sie sollten an dieser Stelle nur als Beleg dafür dienen, daß wirklich die in dieser Arbeit besprochene For-

schungsrichtung in der Lage ist, dem Physiologen neue Fragestellungen zu liefern.

Schrifttum.

1. L. Hock, Artikel: Physik des Kautschuks in Memmler's Hdb. d. Kautschukwiss. (Leipzig 1930).
2. L. Hock, Kolloid-Z. **35**, 40 (1924).
3. I. R. Katz, Naturwiss. **13**, 410 (1925).
4. L. Hock, Z. f. Elektrochem. **31**, 405 (1925).
5. L. Hock, Gummi-Ztg. **39**, 1740 (1925).
6. L. Hock, Kautschuk **3**, 207 (1927).
7. L. Hock und S. Bostroem, Gummi-Ztg. **41**, H. 20 (1926).
8. S. Bostroem, Kolloidchem. Beih. **26**, 459 (1928).
9. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **40**, 58 (1926); **69**, 339 (1934); **80**, 374 (1937).
10. F. E. Barrow, Gummi-Ztg. **25**, 1643, 1688 (1911).
11. F. Kirchhoff, Kolloid-Z. **30**, 176 (1922).
12. F. Kirchhoff, Kolloidchem. Beih. **16**, 47 (1922).
13. F. Kirchhoff, Kautschuk **6**, 31 (1930).
14. H. Feuchter, Kautschuk **3**, 98, 122 (1927).
15. H. Fikentscher und H. Mark, Kolloid-Z. **49**, 135 (1929).
16. K. H. Meyer und H. Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe (Leipzig 1930).
17. E. Wöhlisch, Verh. physik.-med. Ges. Würzburg, N. F. **51**, 53 (1926).
18. E. Wöhlisch, R. du Mesnil de Rochemont und H. Gerschler, Z. Biol. **85**, 325 (1926).
19. E. Wöhlisch und R. du Mesnil de Rochemont, Beitr. pathol. Anat. allg. Pathol. **76**, 233 (1926).
20. E. Wöhlisch, R. du Mesnil de Rochemont und H. Gerschler, Z. Biol. **85**, 567 (1927).
21. Ch. S. Roy, J. Physiol. **3**, 125 (1880).
22. E. Gotschlich, Pflüger's Arch. **54**, 109 (1893).
23. E. Wöhlisch, Z. Biol. **85**, 379 (1926).
24. P. v. Bjerkén, Ann. Physique **43**, 817 (1891).
25. E. Wöhlisch, Erg. Physiol. **34**, 406 (1932).
26. E. Wöhlisch, Z. Biol. **88**, 52 (1928).
27. E. Wöhlisch und H. G. Clamann, Z. Biol. **92**, 276 (1932).
28. E. Wöhlisch und H. G. Clamann, Z. Biol. **92**, 1 (1931).
29. E. Wöhlisch, Hdb. biol. Arbeitsmethoden, Abt. V, Teil 5a, 1405 (Berlin 1935).
30. W. Kuhn, Kolloid-Z. **76**, 258 (1936).
31. K. H. Meyer, Biochem. Z. **214**, 253 (1929).
32. K. H. Meyer, S. v. Susich und E. Valkó, Kolloid-Z. **59**, 208 (1932).
33. W. Kuhn, Kolloid-Z. **87**, 3 (1939).
34. K. H. Meyer et Y. Go, Helvet chim. Acta **17**, 1081 (1934).
35. K. H. Meyer et C. Ferri, Helvet. chim. Acta **18**, 570 (1935).
36. K. H. Meyer, W. Lotmar et G. W. Pankow, Helvet. chim. Acta **19**, 930 (1936).
37. W. Kuhn, Z. physik. Chem. (B) **42**, 1 (1939).
38. W. Kuhn, Z. Elektrochem. **45**, 206 (1939).
39. W. Kuhn, Angew. Chem. **51**, 640 (1938).
40. W. B. Wiegand, Trans. Instn. Rubber Ind. **1**, 141 (1925).
41. W. B. Wiegand und I. W. Snyder, Trans. Instn. Rubber Ind. **10**, 234 (1934).
42. K. H. Meyer und C. Ferri, Pflüger's Arch. **238**, 78 (1936).
43. K. H. Meyer und L. R. Picken, Proc. Roy. Soc., London, Ser. B, **124**, 29 (1937).
44. H. Feuchter, Gummi-Ztg. **29**, 1167 (1925).
45. V. Hauk und W. Neumann, Z. physik. Chem., Abt. A, **182**, 285 (1938).
46. R. Houwink, Z. physik. Chem., Abt. A, **183**, 209 (1938).
47. E. Mack jr., J. Amer. chem. Soc. **56**, 2757 (1934).
48. R. Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie (Dresden u. Leipzig 1938).
49. H. Mark, Österr. Chemiker-Ztg. **1937**, Nr. 13.
50. V. Hauk und W. Neumann, Mh. Chem. **72**, 22 (1938).
51. E. Guth und H. Mark, Mh. Chem. **65**, 93 (1934).
52. E. Guth und H. Mark, Naturwiss. **25**, 355 (1937).
53. E. Guth und H. Mark, Z. Elektrochem. **43**, 683 (1937).
54. H. Dostal, Mh. Chem. **71**, 144, 309, 346 (1938).
55. H. Pelzer, Mh. Chem. **71**, 444 (1938).
56. W. Kuhn, Naturwiss. **24**, 346 (1936).
57. W. Kuhn, Angew. Chem. **49**, 858 (1936).
58. W. Kuhn, Angew. Chem. **52**, 289 (1939).
59. K. H. Meyer, Z. Elektrochem. **45**, 211 (1939).
60. E. Wöhlisch und R. du Mesnil de Rochemont, Z. Biol. **85**, 406 (1927).
61. A. Küntzel, Stiasny-Festschrift (Darmstadt 1937).
62. A. Küntzel, Kolloid-Z. **88**, 209 (1939).
63. R. O. Herzog und H. W. Gonell, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 2228 (1925).
64. W. I. Schmidt, Z. Biol. **81**, 193 (1924).
65. A. Ewald, Z. physiol. Chem. **105**, 115, 135 (1919).
66. O. Gerngross und I. R. Katz, Kolloidchem. Beih. **23**, 368 (1926).
67. I. R. Katz und O. Gerngross, Naturwiss. **13**, 901 (1925).
68. O. Gerngross und I. R. Katz, Kolloid-Z. **39**, 181 (1926).
69. L. S. Ornstein, I. G. Eymers und I. Wouda, Proc. Kon. Akad. Amsterdam **32**, 1235 (1929).
70. L. S. Ornstein, I. Wouda und I. G. Eymers, Proc. Kon. Akad. Amsterdam **33**, 273 (1930).
71. G. v. Susich, Naturwiss. **18**, 915 (1930).
72. P. A. Thiessen und W. Willstadt, Z. physik. Chem, Abt. B, **29**, 359 (1935).
73. P. A. Thiessen und W. Willstadt, Z. physik. Chem., Abt. B, **41**, 33 (1938).
74. K. H. Meyer, Naturwiss. **26**, 199 (1938).
75. E. Guth und H. Mark, Österr. Chemiker-Ztg. **1937**, Nr. 12.
76. E. Wöhlisch, Naturwiss. **26**, 380 (1938).
77. M. Ruhemann und F. Simon, Z. physik. Chem. Abt. A, **138**, 17 (1928).
78. P. A. Thiessen und W. Kirsch, Naturwiss. **26**, 387 (1938).
79. E. Wöhlisch und H. G. Clamann, Z. Biol. **91**, 399 (1931).
80. E. Wöhlisch und H. G. Clamann, Z. Biol. **92**, 283 (1932).
81. H. Kolpak, Kolloid-Z. **73**, 129 (1935).
82. R. O. Herzog und W. Jancke, Festschrift der Kaiser-Wilhelm-Ges. **1921**, S. 118.
83. W. T. Astbury, Trans. Faraday Soc. **29**, 1 (1933).
84. W. T. Astbury, Kolloid-Z. **69**, 340 (1934).
85. K. H. Meyer, Biochem. Z. **214**, 253 (1929).

86. E. Cherbuliez, I. Jeannerat und K. H. Meyer, Z. physiol. Chem. **255**, 241 (1938).
87. E. Wöhlisch, Biochem. Z. **247**, 329 (1932).
88. E. C. Bate Smith, J. Soc. Chem. Ind. **57**, 82 (1938).
89. A. Küntzel und F. Prakke, Biochem. Z. **267**, 243 (1933).
90. A. Rollett, Sitzber. ksl. Akad. Wiss. Wien, Math.-nat. Kl. **30**, 37 (1858).
91. W. Grassmann, Kolloid-Z. **77**, 205 (1936).
92. C. Fr. W. Krukenberg, Mitt. zool. Stat. Neapel **6**, 286 (1886).
93. G. Champetier et E. Fauré-Fremiet, J. Chim. physique **34**, 197 (1937).
94. E. Fauré-Fremiet, J. Chim. physique **33**, 681 (1936).
95. E. Fauré-Fremiet, Arch. mikrosk. Anat. **32**, 249 (1936).
96. E. Fauré-Fremiet et R. Woelfflin, J. Chim. physique **33**, 801 (1936).
97. E. Fauré-Fremiet, J. Chim. physique **34**, 125 (1937).
98. U. Ebbecke und H. Remberg, Pflügers Arch. **240**, 137 (1938).
99. U. Ebbecke, Pflügers Arch. **240**, 155 (1938).
100. E. Wöhlisch, Z. Biol. **91**, 137 (1931).
101. E. Wöhlisch, Hdb. d. biol. Arbeitsmethod., Abt. V, Teil 5a, S. 1287 (Berlin 1935).
102. E. Wöhlisch und F. Renk, Pflügers Arch. **240**, 753 (1938).
103. M. Polanyi, Z. techn. Physik **6**, 121 (1925).
104. I. Karger und E. Schmid, Z. techn. Physik **6**, 124 (1925).
105. A. V. Hill und W. Hartree, J. Physiol. **54**, 84 (1920).
106. A. V. Hill und W. Hartree, Philos. Trans., Ser. B, **210**, 153 (1921).
107. H. Reichel, Z. Biol. **98**, 510 (1938).
108. T. P. Feng, J. Physiol. **74**, 455 (1932).
109. E. Wöhlisch und F. Renk, Naturwiss. **27**, 370 (1939).
110. E. Wöhlisch und H. G. Clamann, Pflügers Arch. **237**, 590 (1936).
111. H. H. Weber, Naturwiss. **27**, 33 (1939).
112. W. Haller, Kolloid-Z. **56**, 257 (1931).

Aus dem Universitätsinstitut für physikalische Therapie Frankfurt a. Main und dem Universitätsinstitut für Quellenforschung und Bäderlehre, Bad Homburg (Dir.: Prof. Dr. Lampert).

Die Bedeutung der Kapillaranalyse für die physikalische Therapie.

Von H. Lampert und H. Röhlinger (Frankfurt a. M.).

(Eingegangen im September 1939)

Die Kapillaranalyse wurde um 1890 von Goppelsroeder (4) als Untersuchungsmethode in die wissenschaftliche Laboratoriumsarbeit eingeführt. Er tauchte einen Filtrierpapierstreifen in die zu untersuchende Flüssigkeit, so daß durch die kapillaren Kräfte die Flüssigkeit bis zu einem bestimmten Punkt hochsteigt. Das auf dem Streifen entstehende Bild, das Kapillarbild, kann nur beobachtet, beschrieben und mit Teststreifen verglichen werden. Wenn auch die von Goppelsroeder angegebene Arbeitsweise sich im Prinzip bis heute nicht geändert hat, so mußten doch erst die Fehlerquellen dieser einfachen Methode mit der Zeit ausgeschaltet werden. Es ist das Verdienst von Platz, in seinem Buch „Über die Kapillar-Analyse und ihre Anwendung im pharmazeutischen Labor" eine genaue Anleitung zur Ausführung der Kapillaranalyse (K.A.) gegeben zu haben, die von jedem Untersucher leicht einzuhalten ist und die unter Berücksichtigung aller das Kapillarbild beeinflussenden Faktoren ein exaktes Arbeiten ermöglicht.

Welche Faktoren spielen nun bei der Entstehung des Kapillarbildes eine Rolle? Zuerst ist die Art der Flüssigkeit bzw. bei Lösungen die Art des Lösungsmittels von großer Bedeutung. Wässerige Flüssigkeiten haben eine größere Steighöhe (Höhe, bis zu der eine Flüssigkeit im Laufe von 24 Stunden in den Streifen emporsteigt) als alkoholische, während Äther- oder Chloroformauszüge nur bis zum Rande des Gefäßes steigen, in dem sich die Flüssigkeit befindet. Daß die Steighöhe und das Kapillarbild auch von der Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit abhängt, ist klar. Von großer Wichtigkeit ist ferner die Form des Gefäßes, in dem sich die Flüssigkeit befindet. An einer großen Reihe von Versuchen hat Platz (s. o.) das Kapillarbild bei Verwendung von Gefäßen verschiedener Form und verschiedenem Durchmesser beobachtet und hat in jedem Glas andere Kapillarbilder erhalten, die weit von einander abweichen. Er stellte demnach als Grundbedingung den Satz auf: „Die K. A. ist stets in gleichgroßen, gleichartigen Gefäßen mit der gleichen Flüssigkeitsmenge auszuführen." Auf Grund seiner Erfahrungen schlug er 5 cm hohe Glaszylinder von 3 cm lichter Weite vor und die Verwendung von 5 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit. Wir haben unsere Versuche nach diesen Angaben durchgeführt.

Das Kapillarbild ist weiter abhängig von der Qualität des verwendeten Filtrierpapiers. Nicht zu dickes, glattes Papier ergibt bessere Resultate als dickes, genarbtes Papier, Länge und Breite der Streifen müssen selbstverständlich übereinstimmen.

Von Bedeutung für das Ausfallen des Kapillarbildes ist endlich auch die Art und Menge der in der Flüssigkeit gelösten Stoffe. Sehr extraktreiche Flüssigkeiten haben nur eine geringe Steigfähigkeit, und je konzentrierter eine Salzlösung ist, um so geringer wird die Steighöhe sein.

Alle bis jetzt genannten Faktoren, die das Kapillarbild beeinflussen, unterliegen mehr oder weniger unserem Zutun, und wir können sie leicht nach unseren Wünschen ändern. Es spielen aber noch zwei Fak-

toren eine Rolle, die unserem Zutun nicht direkt unterworfen sind: Luftfeuchtigkeit und Lufttemperatur. Je höher der relative Feuchtigkeitsgehalt der Luft und je niedriger die Temperatur ist, um so größer ist die Steighöhe. Diese Erscheinung hängt mit der durch Luftfeuchtigkeit und Temperatur bedingten Verdunstung zusammen. Bei niedriger relativer Luftfeuchtigkeit und hoher Temperatur wird durch raschere Verdunstung die Steighöhe eine geringere sein, umgekehrt wird bei einem hohen Feuchtigkeitsgehalt und tiefer Temperatur wegen der herabgesetzten Verdunstung der Streifen von 25 cm oft für eine Flüssigkeit nicht ausreichen. Auf diese beiden Faktoren hat man daher bei der Beurteilung eines Kapillarbildes besonders zu achten. Nachstehend einige Zahlen aus unseren Versuchen zur Beleuchtung dieser Tatsache (die Temperatur war annähernd konstant 17,5—18°).

Tabelle I.

Homburger Ludwigsbrunnen zeigte bei einem relativen

Feuchtigkeitsgehalt v. Proz.	65	60	56	50	35	30	20
eine Steighöhe v.	24,2	21,8	21,4	20,2	19,1	18,1	15,8

Da im großen und ganzen nach etwa 2 Stunden die größte Steighöhe erreicht ist (gleichbleibende Temperatur und Luftfeuchtigkeit vorausgesetzt), ist es ratsam, den Feuchtigkeitsgehalt zu diesem Zeitpunkt abzulesen und diesen Wert bei der Beurteilung zu berücksichtigen.

Die praktische Ausführung der K.A. wird zweckmäßig nach den Angaben von Platz und mit dem von ihm angegebenen „Kapillaranalysenapparat" (G.M. 788299) vorgenommen. Zur Befestigung der Kapillarstreifen hat nämlich Platz einen ebenso einfachen, wie sinnreichen Apparat konstruiert, der es ermöglicht, auf kleinstem Raum eine Reihe von Analysen unter genau gleichen Bedingungen auszuführen (s. Fig. 1).

Fig. 1

Auf einem rechteckigen Grundbrett ist an den Schmalseiten je eine dünne Strebe von 25 cm Länge genau senkrecht befestigt. Am oberen freien Ende sind diese Streben durch eine schmale Leiste miteinander verbunden. Auf dem Grundbrett werden je nach Zahl der vorliegenden Analysen entsprechend viele Glaszylinder von 5 cm Höhe und 3 cm Durchmesser aufgestellt. Darauf werden die Filtrierpapierstreifen mittels kleiner Messingklammern an der oberen Querleiste des Apparates so aufgehängt, daß sie mit dem freien Ende gerade bis auf den Boden der darunterstehenden Gläschen reichen. Nun werden von der zu untersuchenden Flüssigkeit 5 ccm mittels einer Pipette in den Glaszylinder eingefüllt und dann die Streifen in die Flüssigkeit eingetaucht, und zwar so, daß sie frei in der Mitte des Gläschens hängen. Da die Streifen nach dem Eintauchen das Bestreben zeigen, sich der Wand des Glases anzulegen, muß man, falls dies geschehen ist, die Gläschen solange ein wenig hin- und herschieben, bis der Streifen wieder frei in der Mitte hängt. Durch das Aufsaugen von Flüssigkeit dehnen sich die Streifen zu Beginn etwas aus und krümmen sich an ihrem unteren Ende ein wenig. Doch geht diese Verlängerung beim Trocknen der Streifen wieder vollständig zurück, so daß sie bei der Beurteilung nicht besonders berücksichtigt werden muß. Nach diesen Vorbereitungen bleibt der Apparat 24 Stunden an einem offenen, ruhigen, zugfreien Ort stehen. Wenn man die Versuche in einem abgeschlossenen Kasten oder an einem zugigen Orte anstellt, erhält man stark voneinander abweichende Kapillarbilder, die vor allem durch den verschiedenen Feuchtigkeitsgrad der Luft bedingt sind. 24 Stunden nach Beginn des Versuches werden die Glaszylinder entfernt und die Streifen getrocknet. Nunmehr liegt das Kapillarbild der betreffenden Flüssigkeit vor. Einige Worte noch über die Entstehung des Kapillarbildes selbst. Nach dem Eintauchen des Filtrierpapierstreifens schießt die Flüssigkeit, vermöge ihrer Kapillarität, in dem Streifen hoch. Dabei sehen wir, daß das Lösungsmittel immer der gelösten Substanz vorauseilt. Wenn wir z. B. eine wässerige Kaliumpermanganatlösung kapillarisieren, so sehen wir, daß eine ganze Zeitlang nur farblose Flüssigkeit, also nur Wasser emporsteigt. Ist nach einer gewissen Zeit die Steighöhe erreicht, so scheiden sich in der Folgezeit unterhalb dieser Höhe die gelösten Stoffe aus, und zwar je nach der vorliegenden Lösung in einer oder mehreren Zonen. Nach unseren Beobachtungen bleibt immer eine kleine Strecke unterhalb der Steighöhengrenze frei von gelösten Stoffen. Je nach der Art des gelösten Stoffes vollzieht sich die Ausscheidung unterhalb der Steighöhengrenze verschieden. Bei stark konzentrierten Lösungen leicht auskristallisierbarer Salze ist der ganze Streifen von Kristallen bedeckt. Wird die Konzentration dagegen geringer, so scheiden sich nur Zonen von den betreffenden Salzen an der Steighöhengrenze ab. Diese Kristallzonen sind um so schmäler, je geringer konzentriert die Lösung ist, und bei stark verdünnten Salzlösungen scheidet sich nur in Steighöhengrenze eine ganz schmale Salzzone ab, während der übrige Streifen frei von Salzen ist. Mit Kochsalzlösungen verschiedener Konzentration läßt sich das leicht zeigen (vgl. Tabelle II).

Diese Versuchsreihe zeigt also die Abhängigkeit der Steighöhe von der Menge der gelösten Stoffe; je konzentrierter die Lösung ist, um so geringer ist die Steighöhe.

Nach unseren Beobachtungen findet die Abscheidung der Kristalle unterhalb der Steighöhengrenze in konzentrierten Lösungen nicht gleichmäßig statt, sondern etwa in der Mitte zwischen Eintauch- und Steighöhe ist die Kristallbildung am stärksten, während sie nach unten und oben deutlich abnimmt.

Tabelle II.
Kapillarbilder von Kochsalzlösungen verschiedener Konzentration.

Streifen-Nr.	Art der Lösung	Steighöhe in cm	Salzzone
I	gesättigt	13,1	Ganze Steighöhe mit Kristallen bedeckt
II	20proz.	14,5	6 cm von der Steighöhe abwärts unregelmäßiger, unscharfer Abschluß nach unten (Ellipsenform angedeutet)
III	10proz.	16,0	2,5 cm scharfe, elliptische Grenze nach unten
IV	1proz.	18,0	0,5 cm breite Salzzone. Abschluß nach unten wie bei Streifen III

Enthält die zu untersuchende Lösung freie Säuren und andere hygroskopische Substanzen, so entstehen im Kapillarbild feuchte Zonen.

Wässerige Lösungen steigen im allgemeinen höher als alkoholische oder gar ätherische. Die geringe Steighöhe der letzten ist durch die rasche Verdunstung zu erklären. So steigen Äthyläther- oder Chloroformauszüge selten über 5 cm (d. i. die Höhe des Gläschens). Wie bereits angedeutet, breiten sich die in Wasser gelösten Substanzen bis zu einer bestimmten Konzentration über die ganze Länge des Streifens aus. Wenn der Konzentrationsgrad jedoch unter ein bestimmtes Maß sinkt, kommt es zu der geschilderten Zonenbildung. Die „Konzentrationsschwelle", d. h. der Konzentrationsgrad, bei dem sich ein gelöster Stoff gerade nicht mehr über die ganze Fläche des Streifens abscheidet, sondern sich in Form einer Zone niederschlägt, ist bei jeder Salzlösung verschieden. Die Abscheidung von Kochsalz erfolgt aus einer 100proz. Lösung in einer scharf abgegrenzten Zone, bei einer 20proz. Lösung ist diese Zonenbildung bereits angedeutet, wenn auch die Begrenzung nach unten in diesem Fall sehr unscharf ist, und bei einer noch stärker konzentrierten Lösung ist die ganze Steighöhe mit feinen Kristallen bedeckt. Bei einer Kaliumpermanganatlösung dagegen ist noch in einer Konzentration von 1:1000 der ganze Streifen gleichmäßig gefärbt und erst bei Lösungen von 1:10000 kommt es zu einer deutlichen Zonenbildung. Bei alkoholischen und ätherischen Lösungen findet die Hauptausscheidung der gelösten Stoffe an der Stelle statt, an der der Papierstreifen aus dem Glaszylinder an die freie Luft tritt, also in einer Höhe von 5 cm. Bei der an dieser Stelle einsetzenden stärkeren Verdunstung fallen zuerst die Stoffe aus, die nur in hochprozentigem Alkohol in Lösung gehalten werden, weil durch die einsetzende Verdunstung der Prozentgehalt des Alkohols stets geringer wird.

Man hat sich jedoch nicht damit begnügt, die Kapillarbilder nur im Tageslicht zu beschreiben und zu beurteilen. Schon die ersten Forscher, die mit der Methode arbeiteten, haben sie teilweise mit einer anderen Untersuchungsweise, der Besichtigung im ultravioletten Licht, verknüpft.

Die Erscheinung der Lumineszenz ist schon seit langem bekannt. Sie beruht einmal darauf, daß manche Stoffe, solange sie von gewissen Strahlen getroffen werden, ein eigenes Licht aussenden, das von dem ihnen zugestrahlten verschieden ist (Fluoreszenz), bzw. daß manche Substanzen nach vorangegangener Beleuchtung nachleuchten (Phosphoreszenz). Eine genaue Trennung der Begriffe Phosphoreszenz und Fluoreszenz ist bis heute noch nicht möglich. Nach Pringsheim (Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomtheorie, Berlin 1928, S. 160) ist es wahrscheinlich, daß Flüssigkeiten immer nur Fluoreszenz aufweisen, feste Körper dagegen sowohl fluoreszieren als auch phosphoreszieren können. Man hat festgestellt, daß diese Erscheinungen nur auf der Blauviolettseite des Spektrums auftreten, im Gelb-Rot dagegen fehlen. Am stärksten tritt die Lumineszenz in beiden Formen aber nach (Phosphoreszenz) oder während der Belichtung mit ultravioletten Strahlen auf. Photolumineszente Körper sind also imstande, Strahlen von größerer Brechbarkeit (z. B. ultraviolette Strahlen) in solche von geringerer Brechbarkeit (sichtbare Strahlen) zu verwandeln. Die reine Lumineszenzanalyse ist eine einfache, brauchbare Methode, die die Prüfung einer großen Anzahl von festen und flüssigen Stoffen ermöglicht. Sie ist auch mehrfach zu wissenschaftlichen Arbeiten, insbesondere von pharmazeutischer Seite (Wasicky, Pharmaz. Post 1913, Bd. 46; Lehmann und Ambronn; Z. wiss. Mikroskopie 30, 1914; Dankwörth, Lumineszentenanalyse, Leipzig 1929) benutzt worden. Als Lichtquelle erschienen eine ganze Reihe von Lampen auf dem Markt (Analysenlampe „Hanau", Ultralysenlampe von Hugershof, Leipzig usw.). Wir verwandten zu unseren Untersuchungen eine gewöhnliche Höhensonne „Original Hanau", deren Licht bekanntlich reich an ultravioletten Strahlen ist. Durch einen passenden Vorsatz, der von der Fabrik geliefert wird, kann man die Höhensonne mühelos in eine Analysenlampe verwandeln. Durch einen in dem Vorsatz befindlichen Schwarzglasfilter werden die sichtbaren Strahlen zum größten Teil zurückgehalten, während die Ultravioletttstrahlen ungehindert passieren können.

Schon frühzeitig wurde die Beobachtung gemacht, daß lumineszierende Flüssigkeiten in feiner Verteilung, z. B. auf irgendeinem Adsorbens (Watte, Wolle, Kunstseide, Eiweiß usw.), viel intensiver aufleuchten als in Lösung. Zu diesen Adsorbentien gehört auch das Filtrierpapier, und so war der Weg von der Lumineszenzanalyse zur Kapillar-Lumineszenzanalyse nicht sehr weit und auch bald beschritten.

Die Herstellung der Kapillarstreifen ist die gleiche wie oben geschildert, nur werden die Bilder jetzt im ultravioletten Licht betrachtet und beschrieben. Die Schwierigkeit bei dieser Methode besteht nicht zuletzt in der Bezeichnung der Kapillarstreifen im ultravioletten Licht. Meist werden sie von verschiedenen Beobachtern verschieden beurteilt. Man hat daher versucht, mit Hilfe von Meßinstrumenten eine objektive Bezeichnung der Farbwerte zu erzielen (Komparator von Bernheim-Ripert, beruht z. T. auf dem Prinzip des Kolorimeters; Komparator von Rojahn-Heinrici; Pulfrich-Photometer von Zeiß; es wird die Fluoreszenzintensität und die Farbe im Verhältnis zu einem lumineszierenden Standard zahlenmäßig festgelegt). Bei unseren Untersuchungen haben wir uns mit der einfachen Beschreibung ohne Zuhilfenahme eines der oben genannten Komparatoren begnügt und gingen praktisch so vor, daß wir jede durch ihre Farbe auffallende

Zone des Kapillarbildes beschrieben und ihre Breite gemessen haben, ohne uns genau an die Einteilung in Oberteil und Unterteil zu halten.

In den allgemeinen Ausführungen zur Methode haben wir gesehen, daß schon geringe Verschiebungen in Art und Menge der gelösten Stoffe das Kapillarbild eingehend verändern können. Auf diese Grundtatsache bauten wir unsere Untersuchungen auf. Wir wollten nachweisen, ob durch die Zubereitung eines Schlammes oder Moores die zugesetzte Flüssigkeit in irgendeiner Weise verändert wird. Gehen Stoffe aus dem Schlamm oder Moor in Lösung, so wird die Menge und Art der in Lösung befindlichen Stoffe geändert und damit wird auch das Kapillarbild ein anderes werden. Werden umgekehrt aus der Flüssigkeit evtl. Stoffe ausgefällt, so muß die Verminderung der gelösten Substanz ebenfalls ein anderes Bild bedingen. Dies festzustellen ist insofern von Wichtigkeit, weil neben der Temperatur nur die gelösten Bestandteile einer Badeflüssigkeit für die Bäderwirkung in Frage kommen. Wir mußten also das Kapillarbild (K.B.) der unveränderten Badeflüssigkeit vor Zubereitung des Bades mit der nach der Bereitung des Bades durch Filtration gewonnenen Flüssigkeit vergleichen. Unterschiede zwischen diesen beiden Bildern können dann nur auf einer Verschiedenheit der gelösten Substanzen beruhen, da alle anderen Faktoren, die das K.B. beeinflussen können, unverändert geblieben sind.

Bevor wir auf die Ergebnisse unserer eigentlichen Untersuchungen zu sprechen kommen, sei kurz über einige Vorversuche berichtet. Nach dem früher Gesagten muß das K.B. gleicher Mengen der gleichen Flüssigkeit, aus gleichartigen Gefäßen und zur gleichen Zeit ausgeführt, immer übereinstimmen, und zwar sowohl in der Anordnung der Zonen, der Farbe und der Steighöhe, bezüglich letztere allerdings nicht immer auf den Millimeter genau. Für vergleichende Untersuchungen ist jedoch immer das Gesamtbild des K.B. maßgebend. Zunächst wurden also in 10 Gläschen je 5 ccm einer Lösung Brillantsulfoflavin in Aqua dest. 1:50000 kapillarisiert, dann 10mal 5 ccm Homburger Ludwigsbrunnen, zur besseren Sichtbarmachung mit Sulfo-Rhodamin rot gefärbt, schließlich 10mal 5 ccm Kaliumpermanganatlösung 1:1000. Die Ergebnisse bestätigten das oben Gesagte: nicht nur die Gesamtbilder gleicher Lösungen stimmen bis ins kleinste miteinander überein, sondern auch die Steighöhe ist in den meisten Fällen nur um Millimeter verschieden (Tabelle III).

Tabelle III. Steigbild verschiedener Flüssigkeiten im Kapillarbild gemessen in mm.

Art der Lösung Glas	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Wässerige Lösung von Brillantsulfoflavin 1:50000	210	205	203	203	203	203	203	203	205	203
wie oben	180	180	180	180	180	180				
Homburger Ludwigsbrunnen (1. Versuchsreihe)	204	204	206	208	204	204	204	204	204	202
Homburger Ludwigsbrunnen (2. Versuchsreihe)	204	202	202	201	202	202	202	202	203	201
Kaliumpermanganatlösung 1:1000	185	185	188	190	186	184	183	179	182	185

Deutliche Differenzen in obiger Tabelle sehen wir eigentlich nur bei der Kaliumpermanganatlösung. Bei dieser Versuchsreihe muß jedoch bedacht werden, daß sich auf dem Kapillarstreifen eine chemische Umsetzung abspielt. Das K.B. weist nämlich nicht den schönen roten Farbton der Lösung auf, sondern ist gleichmäßig sepiabraun gefärbt, während die Steighöhengrenze in einer Breite von 2 mm tiefbraun erscheint. Auf diese Erscheinung hat bereits Platz (s. o.) hingewiesen. Die Kaliumpermanganatlösung wird nämlich durch das Filtrierpapier reduziert und das entstehende Mangansuperoxyd verursacht die Braunfärbung. Wenn wir nun eine sehr schwach konzentrierte Kaliumpermanganatlösung kapillarisieren, so findet dieser Reduktionsprozeß schon in den untersten Teilen des Streifens statt. So kommt es, daß das K.B. ganz schwacher $KMnO_4$-Lösungen nur im Unterteil braun gefärbt ist und sich über dieser braunen Zone eine ungefärbte wässerige Zone bis zur Steighöhengrenze erstreckt. — Ein Zufall hat uns dann noch einen sehr schönen Beweis für die Behauptung: gleiche Mengen der gleichen Flüssigkeit ergeben stets gleiche Kapillarbilder — geliefert. In später noch näher zu erörternden Versuchen waren wässerige und alkoholische Auszüge von verschiedenen Mooren zu machen. Zu diesem Zweck ließen wir uns von verschiedenen deutschen Heilbädern Proben des dort verwendeten Moores kommen. Beim Vergleich der aus diesen Abzügen gewonnen K. B. fiel uns die Ähnlichkeit bzw. das völlige Übereinstimmen zweier Bilder auf, nämlich der Auszüge der in Bad Homburg und Bad Kissingen verwendeten Moore. Dieser Zufallsbefund klärte sich bald auf: beide Moore stammen aus dem gleichen Gebiet, nämlich aus dem roten Rhönmoor aus der Nähe von Gersfeld. Die beiden Auszüge enthielten somit auch die gleichen Stoffe, und zwar wenigstens annähernd auch in gleicher Menge. Damit ist die Gleichheit der beiden K. B. erklärt, und wir dürfen wohl mit Recht darauf schließen, daß das K.B. des gleichen Moores immer das gleiche ist. Damit haben wir in der K.A. eine einfache und schnelle Methode zur Unterscheidung verschiedener Arten von Mooren, und an Hand von Teststreifen ist es uns möglich, die Herkunft des Moores zu bestimmen.

Das Beispiel der Kochsalzlösungen von verschiedener Konzentration (s. o.) hat uns gezeigt, daß verschiedene Mengen eines gleichen Stoffes, in der gleichen Flüssigkeit gelöst, verschiedene K.B. ergeben. Daß gleiche Mengen verschiedener Stoffe, in dem

gleichen Lösungsmittel gelöst, ebenfalls verschiedene K.B. ergeben, ist nach dem früher Gesagten zu erwarten. Zum Nachweis haben wir 1proz. Lösungen verschiedener Stoffe hergestellt, die wir zur besseren Sichtbarmachung im ultravioletten Licht, — alle Lösungen waren wasserklar — mit Brillantsulfoflavin färbten. Es wurde natürlich streng darauf geachtet, daß jeder Lösung die gleiche Menge Farbstoff zugesetzt wurde. Jede dieser verschiedenen Lösungen zeigte sowohl im Tageslicht als auch im ultravioletten Licht ein anderes K.B. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse, wie sie unter dem ultravioletten Licht abgelesen wurden, wiedergegeben, und zwar wurde jede durch ihre besondere Farbe auffallende Zone nebst ihrer Breite in mm verzeichnet, außerdem in Spalte 2 die Gesamtsteighöhe der Lösung (s. Tabelle IV).

Tabelle IV. Kapillarbilder verschiedener 1proz. Salzlösungen im ultravioletten Licht.

Material	Gesamtsteighöhe	Zone I Breite in mm	Zone I Farbe	II B	II F	III B	III F	IV B	IV F
$Na_2S_2O_4$ (1 Proz.)	178	164	schm.-grünblau	13	ohne Luminiszenz	1	blauviolett		
Alaun (1proz. Lösung)	190	184	grünblau	5	rotbraun	1	blauviolett		
Chloralhydrat (1 Proz.)	193	192	blaugrün	1	leuchtendgrün	1	blauviolett		
Rohrzucker (1 Proz.)	188	181	blaugrün	5	leuchtendgrün				
Kochsalz (1 Proz.)	200	187	gelbgrün	5	dunkelgrüngelb	7	ohne	1	hellblauviol.
Antipyrinersatz(1 Proz.)	173	169	blaugrau	1	leuchtendhellgrün	3	grün		
Antipyrin rein (1 Proz.)	201	199	blaugrau	2	leuchtendhellgrün				
Homb. Ludwigsbrunnen	210	190	gelbgrün	5	ohne	5	schwachblauviol.		
CH_3COONa (1 Proz.)	210	200	tiefgrün	5	ohne	5	schwachblauviol.		

Zum Abschluß unserer Vorversuche haben wir die Empfindlichkeit der Methode geprüft, um zu sehen, welche Mengen sich noch mit Sicherheit nachweisen lassen. Zunächst wurde eine Lösung von Eisen(III)-chlorid in steigenden Verdünnungen von 1:1000 bis 1:100000000 kapillarisiert. Rein äußerlich war nur bei dem ersten Streifen (1:1000) eine gleichmäßig über den ganzen Streifen verteilte Gelbfärbung zu sehen. Nach dem Trocknen wurde dann die Berlinerblau-Reaktion ausgeführt, in dem ein in Ferrozyankaliumlösung getauchter Glasstab der Länge nach auf den Streifen gelegt wurde. Bei den beiden ersten Streifen (1:1000 und 1:10000) wurde über die ganze Steighöhe eine starke Blaufärbung erzielt. Bei allen anderen Streifen blieb der Teil oberhalb der Eintauchzone frei von jeglicher Blaufärbung, folglich befand sich oberhalb dieser Zone auch kein Eisenchlorid. Innerhalb der Eintauchzone jedoch ist noch in einer Verdünnung von 1:100000000 eine Blaufärbung deutlich nachweisbar. Die Kapillarlumineszenzanalyse scheint noch empfindlicher zu sein. Eine Lösung von 1:100000000 von Sulforhodamin war noch mit deutlicher Rotlumineszenz nachzuweisen, ebenso eine Lösung von Antipyrin 1:100000000, die in Steighöhengrenze eine deutlich grünleuchtende Zone zeigte, und der Farbstoff Brillantsulfoflavin zeigte gar noch in einer Lösung von 1:100000000000 (= 1:Hundertmilliarden) eine feine, schmale, aber deutlich grün fluoreszierende Endzone. Mit der kombinierten Methode der Kapillarlumineszenzanalyse ist es also möglich, geringste Mengen eines Stoffes qualitativ nachzuweisen, vorausgesetzt, daß der Stoff im ultravioletten Licht lumineszient.

Nach diesen Versuchen sei nunmehr über die Ergebnisse unserer Hauptversuche berichtet. Wir haben vor allem Badeflüssigkeiten der Moor- und Schlammbäder mit Hilfe der Kapillaranalyse untersucht. In der ersten Versuchsreihe sollten ähnliche Voraussetzungen zugrunde liegen, wie etwa bei einer kalten Schlammpackung oder einem kalten Moorbad. Um den Bedingungen der Praxis möglichst nahezukommen — zur Bereitung von Schlamm- und Moorbädern wird einmal Leitungswasser, einmal Mineralwasser benutzt — haben wir alle Schlamme sowohl mit Aqua dest. als auch mit Homburger Ludwigsbrunnen angesetzt.

5 g der verschiedenen Schlamme (lufttrocken) wurden mit 50 ccm Aqua dest. angesetzt, innig miteinander vermengt und eine Stunde sich selbst überlassen. Darauf wurde der Schlammbrei filtriert und mit dem klaren Filtrat die K.A. ausgeführt. Als Vergleichsstreifen wurden gleichzeitig 5 ccm Aqua dest. mitkapillarisiert. Die auf diese Weise gewonnenen Kapillarstreifen zeigten im Tageslicht keinerlei Veränderungen. Im ultravioletten Licht leuchtete in Steighöhengrenze eine schmale Zone deutlich blaßblau und hob sich dadurch von der rotvioletten „Eigenlumineszenz des Filtrierpapiers" ab. Um uns die ganze Steighöhe sichtbar zu machen, haben wir schließlich die zu untersuchenden Flüssigkeiten mit einem lumineszierenden Farbstoff gefärbt, und zwar mit Brillantsulfoflavin, einem Farbstoff, der selbst in hoher Verdünnung noch eine deutliche Lumineszenz aufweist (s. o.). Zu 25 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit setzten wir 0,5 ccm einer Farbstofflösung 1:100000. In 5 ccm war also nur eine ganz winzige Farbstoffmenge enthalten. Selbstverständlich wurde mit peinlichster Sorgfalt darauf geachtet, daß zu jeder der verschiedenen Flüssigkeiten genau die gleiche Farbstoffmenge zugesetzt wurde. Unterschiede zwischen

den einzelnen K.B. konnten daher unmöglich durch diesen Farbstoffzusatz bewirkt sein. Jetzt konnte man auch im Tageslicht die ganze Steighöhe blaßgelb gefärbt erkennen. Einzelne Zonen ließen sich jedoch im Tageslicht nicht unterscheiden. Im ultravioletten Licht dagegen konnte man deutlich mehrere verschieden gefärbte Zonen unterscheiden. Die folgende Tabelle V soll über die Ergebnisse Aufschluß geben.

Zur näheren Erläuterung der Tabelle V sei kurz folgendes gesagt: Spalte I enthält die verschiedenen untersuchten Stoffe, in Spalte II ist die im ultravioletten Licht gemessene Gesamtsteighöhe eingetragen, die nächsten Spalten III und IV usw. enthalten Angaben über die einzelnen Zonen, und zwar unter „B" die Breite der Zone in mm, unter „F" die Farbe im ultravioletten Licht. Dabei bedeutet Zone I die unterste Zone, d. h. die vom Eintauchende des Streifens gemessene erste Zone. — Wenn wir zunächst das K.B. des gewöhnlichen Aqua dest. betrachten, so fällt uns auf, daß wir es mit keiner einheitlichen einfarbigen Zone zu tun haben. Fast die gesamte Steighöhe, nämlich 196 von 210 mm, war einheitlich schmutzig gelbgrün gefärbt. Darüber kam dann eine leuchtend gelb gefärbte Zone von 3,5 mm Breite, die sich bei genauem Zusehen in einen hellgelben Teil von 3 mm und einen goldgelben von 0,5 mm unterteilen ließ. Diese letzte rührt aller Wahrscheinlichkeit nach von einer verstärkten Ablagerung des Farbstoffes an der Steighöhengrenze her. Daraus dürfen wir wohl den Schluß ziehen, daß der Farbstoff sich trotz der ungeheuer kleinen Menge, die sich noch in den 5 ccm Flüssigkeit befinden, nicht ganz gleichmäßig über die ganze Steighöhe ausbreitet, sondern sich an der Steighöhengrenze verstärkt ablagert. Diese leuchtend gelbe Zone finden wir auch in allen anderen K.B. wieder, einmal mehr zusammengeballt als dunkelgoldgelbe Zone, einmal weiter auseinandergezogen als hellgelber Streifen. Auf diese gelbe Zone folgt im K.B. des Aqua dest. eine ganz schmale, nur 1 mm breite Zone von blaugrüner Farbe und darüber die bereits früher erwähnte hellblauviolette Endzone. Welcher Genese diese beiden Zonen sind, soll im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht werden. Bezüglich der letzteren nimmt Heinrici (Dissertation, Halle 1932) allerdings an, daß es sich in dieser Zone um Eisensalze aus dem Filtrierpapier handle, und er hat in dieser Zone auch Eisen mikrochemisch nachgewiesen. Wenn wir nunmehr die Ergebnisse in der Tabelle betrachten, so fällt uns sofort auf, daß die K.B. der Auszüge von Homburger Tonschlamm, Fango, Lehm und Kreide kaum von dem Bild des Vergleichsstrei-

Tabelle V.

Kapillarbilder der Auszüge aus verschiedenen Mooren und Schlammen im ultravioletten Licht.
(5 g Schlamm, 50 ccm Aqua dest. eine Stunde kalt angesetzt.)
(B = Breite der Zonen in mm, F = Farbe der Zonen.)

Material	Gesamtsteighöhe	Zone I		II		III		IV		V		VI	
		B	F	B	F	B	F	B	F	B	F	B	F
Aqua dest. (Teststreifen)	201	196	schm.-grüngrau	3	hellgelb	0,5	dkl.-goldgelb	0,5	blaugrün	1,0	hellblauviolett	0,50	hellblauviol.
Tonschlamm I	205	202	schm.-grüngrau	4	hellgelb	0,25	blaugrün	0,25	dkl.-br.-violett	0,5	hellblauviolett	0,5	
Tonschlamm II	202	196	schm.-grüngrau	4,5	hellgelb	0,5	dkl.-goldgelb	0,50	blaugrün	0,50	dkl.-br.-violett		
Tonschlamm III	204	197	schm.-grüngrau	6	hellgelb	0,5	dkl.-goldgelb	0,50	blaugrün	1,0	hellblauviolett		
Fango	203	195	schm.-grüngrau	2,5	goldgelb	0,5	dkl.-goldgelb	0,50	blaugrün	1,0	hellblauviolett		
Kreide	202	197	schm.-grüngrau	2,5	goldgelb	0,5	blaugrün	0,50	dkl.-br.-violett	1,5	hellblauviolett		
Lehm	181	178,5	schm.-grüngrau	0,5	hellgelb	1	goldgelb	0,50	blaugrün	0,50	hellblauviolett		
Schlick	201	191	hellgrüngelb	5	goldgelb	1	blaugrün	3,0	blauviolett	1,0	hellblauviolett		
Pelose	175	171	schm.-grüngrau	0,5	hell-zitr.-gelb	2,5	dunkelgelb	0,50	blaugrün	0,50	hellblauviolett		
Moor	177	175	schm.-grüngrau	0,5	hellgrün	1	goldgelb	0,25	dunkelbraun	0,25	graublau		
Fangat	231	105	schm.-graugrün	115	zitronengelb	1	blauviolett	1,0	hellblauviolett				

fens (Aqua dest.) abweichen. Steighöhe und Zonenbildung stimmen mit den Teststreifen fast genau überein. Die Flüssigkeit hat sich also durch das Vermischen mit den Schlammen in keiner Weise geändert. Zu erwähnen wäre vielleicht noch, daß die blauviolette Endzone nach der nächstunteren Zone zu mit einem braunvioletten Farbton abschließt. Ob es sich aber dabei um eine eigene Zone handelt, läßt sich mit Sicherheit nicht sagen. Die K.B. der Moor-, Schlick- und Peloseauszüge weichen dagegen von dem Teststreifen stark ab. Bei dem K.B. des Schlickauszuges weicht vor allem die Farbe der Zone I von dem schmutzig graugrünen Ton des Teststreifens deutlich ab. Sie leuchtet hellgrüngelb auf, ähnlich wie das K.B. einer mit dem gleichen Farbstoff gefärbten Kochsalzlösung. Wenn man bedenkt, daß in dem trockenen Schlick alle Salze des Meerwassers enthalten sind, in der Hauptsache aber das NaCl, dann wird diese Ähnlichkeit verständlich. Die Zone II weicht ebenfalls von dem Teststreifen ab. Die goldgelbe Farbe finden wir allerdings auch hier, aber das Goldgelb bedeckt nicht die ganze Zone als einheitliche Schicht, sondern ist auf einer olivgrünen Grundzone unregelmäßig ausgestreut. Eine ähnliche Zonenbildung ist bei allen Serien, die mit Homburger Tonschlamm angesetzt sind, ein konstanter Befund. Die weiteren Zonen sind von denen des Teststreifens nicht sonderlich abweichend. Das K.B. des Peloseauszuges unterscheidet sich von den Vergleichsstreifen vor allem durch die geringere Steighöhe, während die Zonenbildung kein besonderes Bild bietet. Der immerhin beträchtliche Unterschied von 26 mm in der Steighöhe der genannten Streifen kann nur so gedeutet werden, daß bereits durch die kurze Einwirkung des Wassers von einer Stunde irgendwelche Stoffe aus der Pelose herausgelöst wurden und in das Filtrat übergingen. Bekanntlich ist ja, wie wir bei den allgemeinen Erörterungen bereits gesehen haben, die Steighöhe einer Flüssigkeit im K.B. um so geringer, je mehr gelöste Substanzen die Flüssigkeit enthält. — Ähnlich liegen die Verhältnisse im K.B. des Rhönmoores. Zunächst ist auch hier die geringe Steighöhe von 177 mm (gegenüber 201 mm des Vergleichsstreifens) auffällig, außerdem finden wir aber auch noch Änderungen in der Zonenbildung. Die oberste Grenzzone luminesziert nicht wie bei den übrigen Streifen blauviolett, sondern deutlich graublau und unter dieser Zone sehen wir im ultravioletten Licht eine schmale braune Zone, die auch im Tageslicht mit dem gleichen Farbton zu sehen ist. Wahrscheinlich ist diese letztgenannte Zone auf in Lösung gegangene Humussubstanzen (Huminsäuren) zurückzuführen, die nach Kuhn (9) sowohl im Tages- als auch im ultravioletten Licht eine braune Farbtönung aufweisen. Über das K.B. des Fangatauszuges ist nicht viel auszusagen. Die Versuchsbedingungen entsprechen übrigens auch nicht der Anwendungsform der Praxis: Fangat, ein Industriepräparat, das durch Vermischung von Eifelfango mit Glyzerin und einigen organischen Säuren hergestellt wird, darf bei der Anwendung nämlich nicht mehr mit Wasser vermengt werden. In dem Auszuge werden sich wohl also sowohl Glyzerin als auch die verschiedenen organischen Säuren befinden. Die Anwesenheit von Glyzerin wird durch die außerordentlich hohe Steighöhe von 231 mm bewiesen, die durch das die Verdunstung hemmende hygroskopische Glyzerin bewirkt wird. Durch die ständige Wasseranziehung aus der Luft ist dieser Streifen auch dauernd feucht. Fast die ganze untere Hälfte der Steighöhe weist den Farbton des Aqua dest.-Streifens auf, nämlich das schmutzige graugrün, die obere Hälfte dagegen leuchtet schön hellzitronengelb. Die breite hellblauviolette Schlußzone ist ebenfalls etwas ungewöhnliches. Wenn wir die Ergebnisse dieser Tabelle kurz zusammenfassen, so läßt sich folgendes sagen: Die zur Zubereitung des Schlammes benutzte Flüssigkeit (in der Praxis die Badeflüssigkeit) hat bereits nach einstündiger Einwirkung ohne Erhitzen eine deutliche Änderung erfahren:

1. Bei Stoffen, die leicht lösliche Substanzen enthalten, also beim Schlick, der im Trockenzustand die Salze des Meerwassers enthält, oder beim Fangat, einem Stoff, dem künstlich lösliche Substanzen zugesetzt wurden.

2. Bei Stoffen, die reichlich organische Substanzen enthalten (Moor, Pelose, Schlick).

Bei den übrigen untersuchten Stoffen hat eine Beeinflussung des Badewassers nicht stattgefunden.

Als zweite Versuchsreihe (Tabelle VI) haben wir die gleichen Substanzen in gleicher Menge mit der gleichen Menge Wasser angesetzt, jetzt aber die Einwirkungszeit auf 24 Stunden verlängert. Aus rein technischen Gründen konnten wir in dieser und den folgenden Versuchsreihen nicht alle Flüssigkeiten zu gleicher Zeit kapillarisieren, sondern es mußte jede Versuchsreihe in zwei Teile geteilt werden. Zu jeder Abteilung mußte selbstverständlich ein Aqua dest.-Streifen mitkapillarisiert werden. Dadurch änderte sich an der Beurteilung nichts, denn jedes K.B. der Schlammauszüge muß ja nur mit dem zu gleicher Zeit mitkapillarisierten Vergleichsstreifen verglichen wer-

den. Zum besseren Verständnis sei dies an der folgenden Tabelle erklärt: Mit dem Aqua dest.-Teststreifen I wurden gleichzeitig die K.B. der Schlamme 1—6 in der Tabelle kapillarisiert. Diese letzteren 6 K.B. werden also mit dem Teststreifen I verglichen. Der Rest der K.B. wurde gleichzeitig mit Aqua dest.-Teststreifen II hergestellt. Er wird folgerichtig mit diesem zweiten Streifen zur Beurteilung verglichen. Die Ergebnisse bieten gegenüber denen der ersten Versuchsreihe nichts wesentlich Neues. Deutliche Änderungen gegenüber dem Teststreifen zeigen eigentlich nur Moor, Schlick, Pelose und Fangat. Moor und Pelose zeichnen sich zunächst wieder durch die geringe Steighöhe aus (169 bzw. 157,5 mm gegenüber 210 und 200 mm der Teststreifen). Bei beiden folgt auf die schmutzige (grau-)grüne unterste Zone eine deutlich davon abweichende grüngelbe Zone. Auch hier zeigt das Moor als Endzone die tiefbraun gefärbte Huminsäurezone. Die K.B. der Schlick- und Fangatauszüge weisen dieselbe Zonenbildung auf wie bei der ersten Serie. Diese Ergebnisse zeigen also, daß auch durch 24stündiges Einwirken der Flüssigkeit auf die Schlammsubstanz eine Änderung in der Zusammensetzung der Badeflüssigkeit nur in den Fällen eingetreten ist, in denen der Schlamm entweder leicht lösliche Bestandteile (Schlick, Fangat) oder viel organische Substanz (Moor, Pelose) enthielt.

Mit Serie 3 unserer Versuche haben wir die Flüssigkeit noch länger einwirken lassen, nämlich 48 Stunden (s. Tabelle VII). Bedeutsame Unterschiede gegenüber dem 24stündigen Einwirken lassen sich nicht feststellen. Die drei Tonschlamme von Homburg, Fango, Kreide und Lehm ergeben gegenüber den Teststreifen nicht die geringsten Abweichungen. Die Veränderungen der übrigen Bilder (Moor, Pelose, Schlick, Fangat) liegen in gleicher Linie wie bei Serie 2 (d. h. neue Zonen sind gegenüber Serie 2 nicht aufgetreten), nur sind die Änderungen hier viel stärker. Die braune Schicht der Humussäuren beim Moor ist etwa doppelt so dicht wie bei Versuchsreihe 2, ebenso die blaugraue oberste Zone. Die Pelose weicht auch hier weniger durch neue Zonenbildung als durch die geringe Steighöhe von dem Vergleichsstreifen ab. Die Schlußfolgerungen sind also die gleichen wie bei den vorigen Serien und bestätigen sie.

Die bis jetzt besprochenen Ergebnisse zeigen uns, daß bei einer ganzen Reihe von Schlammen durch kaltes Zubereiten mit gewöhnlichem Wasser eine spezifisch-chemische Wirkung bei dem Bad durch gelöste Substanzen, die etwa auf das

Tabelle VI. Kapillarbilder der Auszüge von verschiedenen Mooren und Schlammen im ultravioletten Licht.
(5 g Schlamm, 50 ccm Aqua dest. 24 Stunden kalt angesetzt.)

Material	Ges. Länge	Zone I B	Zone I F	II B	II F	III B	III F	IV B	IV F	V B	V F	VI
Aqua dest. Teststreifen I	210	207	schmutziggrün	2	hellgelb	—	dkl.-gelb Randzone	0,5	grünblau	0,5	hellblauviol.	Teststreifen!
Tonschlamm I	201	198	schmutziggrün	1	hellgelb	1	dkl.-gelb Randzone	0,5	grünblau	0,5	hellblauviol.	
Tonschlamm II	208,5	206	schmutziggrün	0,5	hellgelb	1	dkl.-gelb Randzone	0,5	grünblau	0,5	hellblauviol.	
Tonschlamm III	223	215,5	schmutziggrün	0,5	hellgelb	0,5	dkl.-gelb Randzone	0,5	grünblau	—	hellblauviol.	
Fango	214,0	211	schmutziggrün	1	hellgelb	1	dkl.-gelb Randzone	0,5	grünblau	0,5	hellblauviol.	
Moor	169	128	schmutziggrün	40	grüngelb	1	braun					
Aqua dest. Teststreifen II	200	198,5	schmutziggrün	—	hellgelb	—	dunkelgelb	—	blaugrün	—	hellblauviol.	Zone 2—5 = 1,5 mm Teststreifen! Zone 4—5 = 0,5 mm
Kreide	197	194	schmutziggrün	1	hellgelb	1	dunkelgelb	0,5	blaugrün	—	hellblauviol.	
Lehm	191	188	schmutziggrün	1	hellgelb	0,5	dunkelgelb	0,5	blaugrün	1	hellblauviol.	
Schlick	191,5	185	hellgrüngelb	3,5	gelbbraun auf olivengrün	1	blaugrün					
Pelose	157,5	137	hellgrüngelb	19,5	hellgrün	—	dunkelgelbbraun	2	hellblauviol.	—	hellblauviol.	Zone 3—5 = 1 mm
Fangat	219	107	schm.-gr.-grün	11,1	hellgrüngelb	1	hellblauviolett					

elektrische Potential der Haut einwirken [im Sinne Keller's (7)], nicht zu erwarten ist. Die Hauptwirkung eines solchen Bades oder einer Packung wird durch physikalische Faktoren (Temperatur) bedingt sein. Wie ist es nun, wenn die Badeflüssigkeit nicht kalt, sondern heiß mit dem Schlamm in Berührung kommt, wie das in der Praxis meist der Fall ist? Vielleicht gehen dann mehr Stoffe in Lösung. Als extremen Fall in dieser Richtung haben wir 10 g des betreffenden Schlammes 5 Minuten mit 100 ccm Aqua dest. kräftig gekocht (Tabelle VIII). Die drei Tonschlammbilder unterscheiden sich, was Zonenbildung angeht, kaum von dem Teststreifen. Lediglich die schmale, nur mit Mühe erkennbare blaugrüne Zone scheint in dem Vergleichsbild zu fehlen. Auffällig dagegen sind die Unterschiede in den Steighöhen. Tonschlamm I bleibt mit 169 mm fast 20 mm unter dem Teststreifen und die beiden anderen Tonschlamme sowie Fango und Lehm weisen größere Steighöhen auf als der Aqua dest.-Streifen. Worauf diese Unterschiede zurückzuführen sind, ist nicht klar zu ersehen. Es ist unwahrscheinlich, daß sich in der Zusammensetzung der Flüssigkeit etwas geändert hat. Eigenartig ist es nur, daß die Tonschlamm-I-Flüssigkeit auch in den beiden vorhergehenden Versuchsreihen gegenüber der Vergleichsflüssigkeit eine deutlich herabgesetzte Steighöhe zeigt (bei 48stündigem Einwirken Unterschied 19 mm, bei 24stündigem Einwirken Unterschied 9 mm). Lediglich die erste Versuchsreihe (Einwirken der kalten Flüssigkeit eine Stunde lang) macht hiervon eine Ausnahme. Man ist daher geneigt, nicht von einem zufälligen Befund zu sprechen, sondern hier eine Gesetzmäßigkeit anzunehmen. Lösliche Bestandteile können für diese Verschiebung nicht verantwortlich gemacht werden, weil der Tonschlamm so gut wie keine löslichen Bestandteile enthält. Es ist aber durchaus denkbar, daß sich in der kapillarisierten Flüssigkeit kleinste Tonschlammteilchen befanden, die das Filter passiert haben und die geringe Steighöhe bedingten. In diesem Zusammenhang ist es wichtig, zu erwähnen, daß es selbst mit 3—4fachen Filterlagen kaum gelang, das Filtrat ganz klar zu bekommen. Daß diese kleinsten Tonschlammteilchen auch die Kapillaren der Filtrierpapierstreifen passieren, ist verständlich, da sie ja auch durch die mehrfachen Filterlagen hindurchgingen. Durch diese Teilchen kann die niedrige Steighöhe des Tonschlamm-I-Filtrates erklärt werden. Es ist ferner mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß beim Trennen der drei Korngrößen (durch Sieben) diese kleinsten Teilchen hauptsächlich in der Korn-

Tabelle VII.

Kapillarbilder der Auszüge von verschiedenen Mooren und Schlammen im ultravioletten Licht.

(5 g Schlamm, 50 ccm Wasser, 48 Stunden kalt angesetzt.)

Material	Ges. Steighöhe	Zone I		II		III		IV		V		VI	
		B	F	B	F	B	F	B	F	B	F	B	F
Aqua dest.	236	229	schmutziggrün	5	hellgelb	—	dunkelgelb	1	blaugrün	1	hellblauviol.		
Tonschlamm I	217	214	schmutziggrün	1	hellgelb	1	dunkelgelb	0,5	blaugrün	0,5	hellblauviol.		
Tonschlamm II	224	219	schmutziggrün	2	hellgelb	1	dunkelgelb	0,5	blaugrün	1,5	hellblauviol.		
Tonschlamm III	224	222	schmutziggrün	0,5	hellgelb	0,5	dunkelgelb	0,5	blaugrün	0,5	hellblauviol.		
Fango	241	232	schmutziggrün	5	hellgelb	1	dunkelgelb	1	blaugrün	2	hellblauviol.		
Schlick	248	222	hellgrüngelb	10	gelb auf olivgrün	2	blaßgrünblau	14	hellblauviol.				
Pelose	212	205	schmutziggrün	5	hellgelb	—	dkl.-gelber Rand	0,5	grünblau	1,5	hellblauviol.		
Moor	196	186	schmutziggrün	6	hellgelbgrün	0,5	dunkelbraun	1	goldgelb	0,5	dunkelbraun	2	blaugrau
Aqua dest. (Teststreifen II)	182,5	180	schmutziggrün	1	hellgelb	0,5	dunkelgelb	0,5	blaugrün	0,5	hellblauviol.		
Kreide	184	182	schmutziggrün	0,5	hellgelb	0,5	dunkelgelb	0,5	blaugrün	0,5	hellblauviol.		
Lehm	187	183	schmutziggrün	2	hellgelb	1	dunkelgelb	0,5	blaugrün	0,5	hellblauviol.		
Fangat	200	100	schmutziggrün	98	hellgrüngelb	2	blauviolett						

größe I, fein (0,15 mm Durchmesser), zu finden sind, während die beiden gröberen Korngrößen kaum diese feinsten Teilchen enthalten dürften. Das Kapillarbild der Korngröße III zeigt entsprechend diesen Überlegungen niemals eine geringere Steighöhe als der Vergleichsstreifen. Am auffälligsten in dieser Serie sind wieder, wie nicht anders zu erwarten ist, die Veränderungen der Moor-, Pelose-, Schlickbilder. Durch das Kochen mit Aqua dest. werden natürlich eine Reihe von löslichen Stoffen extrahiert, vor allem die organischen Ursprungs. Beim Moor sind dies in der Hauptsache wohl Humussäuren. Das Kapillarbild weist eine von unten nach oben stärker werdende braune Tönung auf und schließt mit einem fast schwarzen Rand. Im Pelosebild deutet vor allem die geringe Steighöhe auf zahlreiche gelöste Substanzen hin, die sich leider nicht durch besonders gefärbte Zonen auszeichnen. Das Unterteil des Streifens zeigt ähnlich wie beim Moor eine bräunlich-violette Tönung, die sicher auch von irgendwelchen pflanzlichen Extraktivstoffen herrührt. Das Schlickbild bietet gegenüber den Kaltauszügen eigentlich nichts Neues. Zusammenfassend läßt sich also folgendes feststellen: Veränderungen in der Badeflüssigkeit durch Kochen mit verschiedenen Schlammen und Mooren sind wie bei Kaltauszügen vor allem bei solchen Stoffen aufgetreten, die organische Substanz in großer Menge enthalten. Natürlich werden durch das Kochen weit größere Mengen der löslichen Substanz extrahiert als durch den gewöhnlichen Kaltauszug. Die Veränderungen im Kapillarbild der Stoffe, die lösliche Salze oder Säuren enthalten, sind gegenüber den Kaltauszügen nicht oder nur unbedeutend verändert. Alle übrigen Schlamme haben auch durch Kochen die Badeflüssigkeit nicht beeinflußt (wenn man von der geringen Änderung beim Lehm absieht: Dieses K.B. zeigt anstatt der üblichen blauvioletten Endzone eine blaugraue). Chemische Wirkungen dürfen also von diesen Schlammen, wenn sie mit gewöhnlichem Wasser zu Bädern und Packungen zubereitet werden, nicht erwartet werden. Man hat dem auch durch Zubereitung der Schlamme mit Mineralwässern oder Solen Rechnung getragen.

Tabelle VIII.

Kapillarbilder der Auszüge von verschiedenen Mooren und Schlammen im ultravioletten Licht. (10 g Schlamm, 100 ccm Wasser, 5 Minuten gekocht.)

Material	Gesamte Steighöhe	Zone I		II		III		IV	
		B	F	B	F	B	F	B	F
Aqua dest.									
Teststreifen I	187	182	schmutziggrün	5	hellgelb	Rand v. II	blauviolett		
Tonschlamm I	168	163	schmutziggrün	4	hellgelb	Rand v. II	dunkelgelb	1	olivgrün
Tonschlamm II	206	200	schmutziggrün	5	hellgelb	Rand v. II	olivgrün	1	blauviolett
Tonschlamm III	206	199	schmutziggrün	6	hellgelb	Rand v. II	olivgrün	1	blauviolett
Fango	206	200	schmutziggrün	5	hellgelb	Rand v. II	dunkelgelb	1	blauviolett
Lehm	195	193	schmutziggrün	1	dunkelgoldgelb	1	graublau		
Moor	165	136	braunviolett	29	braun	Rand v. II	tiefbraunschw.		
Pelose	145	107	hellbraunviolett	35	hellgelbgrün	3	hellblauviolett		
Schlick	185	168	hellgrüngelb	10	gelb auf olivgrün	2	olivgrün	5	hellblauviol.
Aqua dest.									
Teststreifen II	204	202	schm.(grau)grün	1	gelb	0,5	grünblau	0,5	hellblauviol.
Kreide	204	200	schm.(grau)grün	1	gelb	1	grünblau	2	hellblauviol.
Fangat	245	55	graugrün	165	gelbgrün (bl.-gr.)	23	ohne Lumin.	2	hellblauviol.

Es lag nun nahe, festzustellen, wie die Badeflüssigkeit sich verhält, wenn sie nicht aus gewöhnlichem Wasser, sondern aus Mineralwasser besteht. Es ist leicht denkbar, daß durch das Mineralwasser die Schlamme oder Moore viel stärker beeinflußt werden als durch gewöhnliches Wasser. Die meisten unserer Mineralwässer reagieren nicht neutral, sondern vielfach schwach sauer (Kohlensäure!), eine Reihe auch alkalisch. Es können also eventuell chemische Umsetzungen bei der Bereitung des Bades vor sich gehen. Als Maßstab dafür soll uns das Kapillarbild dienen, das uns Änderungen der Badeflüssigkeit anzeigt. Wir haben die gleichen Materialien wie oben in der gleichen Weise mit Homburger Ludwigsbrunnen angesetzt (also 5 g Schlamm mit 50 ccm Mineralwasser 1 Stunde, 24 Stunden, 48 Stunden sowie 10 g mit 100 ccm Mineralwasser gekocht), die einzelnen Filtrate kapillarisiert und im ultravioletten Licht mit dem Teststreifen des Homburger Ludwigsbrunnen verglichen (Tabelle IX bis XII). Das Kapillarbild des Mineralwassers

(ebenso wie Aqua dest. mit Brillantsulfoflavin gefärbt) läßt im ultravioletten Licht fünf verschiedene Zonen unterscheiden: Zone I: Das Unterteil, das im Gegensatz zu Wasser nicht schmutziggrün erscheint, sondern, wie schon beim Schlickbild beschrieben, grünlichgelb. Entsprechend den in relativ großer Menge vorhandenen gelösten Salzen nimmt die erste Zone in der Gesamtsteighöhe einen geringeren Raum ein als bei Aqua dest.-Bildern. Die Zone II ist nicht gleichmäßig einfarbig, sondern zeigt unregelmäßige goldgelbe Fleckchen, die auf einem olivgrünen Untergrund ausgestreut sind. Zone III ist in der Farbe die Fortsetzung dieses Untergrundes. Darauf folgt eine relativ breite Zone IV ohne jede Lumineszenz, die nur dadurch als Zone erkenntlich wird, daß sie nach oben von der bekannten hellblauen Grenzzone V abgeschlossen wird. Manchmal scheint es allerdings, als ob die erwähnte Zone eine von der Eigenlumineszenz des Streifens verschiedene blauviolette Farbe zeige.

Wenn wir die Ergebnisse der Serie I (eine Stunde angesetzt) mit dem Teststreifen vergleichen, so sehen wir von vornherein, daß Änderungen in der Badeflüssigkeit fast nicht zu verzeichnen sind. Tonschlamm-, Kreide-, Lehm- und Fangofiltrate zeigen in der Zonenbildung keine Verschiebungen. Lediglich die Zone II fällt dadurch etwas aus dem Rahmen, daß sie in einzelnen Fällen etwas weiter auseinandergezogen erscheint. Ganz analog den Wasserauszügen weisen die Moor-, Pelose-, Schlick- und Fangatbilder die einschneidendsten Veränderungen auf. Moor und Pelose zeichnen sich auch hier durch die geringe Steighöhe aus, ohne jedoch neue Zonen zu bilden. Die dunkelbraune Endzone des einstündigen wässerigen Moorauszuges fehlt hier gänzlich. Das Kapillarbild des Schlicks ist durch die geringe Steighöhe auffällig, die dadurch zustande kommt, daß zu den in dem Mineralwasser gelösten Salzen noch die im Schlick vorhandenen Salze des Meerwassers hinzukommen und so die Menge und die Art der gelösten Substanz ändern. Stärkere Konzentration aber bedingt eine geringere Steighöhe. Neue Zonenbildung ist auch hier nicht festzustellen. Das Fangatbild zeigt im wesentlichen die Zonenbildung des wässerigen Auszuges, ohne daß das Bild des Mineralwassers hervortritt. Nur die farblose Zone III ist mit einer Breite von 34 mm außergewöhnlich. Auch die beiden anderen Kaltauszüge von 24 und 48 Stunden bieten keinen neuen Befund. Verändert scheinen die gleichen Flüssigkeiten wie bei den übrigen Versuchsreihen: Moor, Pelose, Schlick und Fangat. Allerdings sind die Veränderungen bei weitem

Tabelle IX.

Kapillarbilder der Auszüge von verschiedenen Mooren und Schlammen im ultravioletten Licht.

(5 g Schlamm mit 50 ccm Homburger Ludwigsbrunnen 1 Stunde bei Zimmertemperatur [18°] angesetzt.)

Material	Gesamte Steighöhe	Zone I		II		III		IV		V		VI		VII	
		B	F	B	F	B	F	B	F	B	F	B	F	B	F
Homb.Ludw.-Br.	202	170	hellgrüngelb	13	goldgelb auf olivgr.	3	schmutzigblaugrün	15	ohne Luminesz.	1	hellblauviol.				
Teststreifen I	204	169	hellgrüngelb	14	goldgelb auf olivgr.	2	schmutzigblaugrün	18	ohne Luminesz.	1	hellblauviol.				
Tonschlamm I	223	184	hellgrüngelb	18	goldgelb auf olivgr.	1	schmutzigblaugrün	18	ohne Luminesz.	2	hellblauviol.				
Tonschlamm II	225	190	hellgrüngelb	14	goldgelb auf olivgr.	1	schmutzigblaugrün	19	ohne Luminesz.	1	hellblauviol.				
Tonschlamm III	224	183	hellgrüngelb	6	goldgelb	8	wie Zone I	10	olivgr.-blaugrün	1	blaugrün	15	ohne Lumin.	1	hellblauviol.
Lehm Ludwigsbrunnen	186	155	hellgrüngelb	16	goldgelb auf olivgr.	2	schmutzigblaugrün	12	ohne Luminesz.	1	hellblauviol.				
Teststreifen II	186	153	hellgrüngelb	17	goldgelb auf olivgr.	2	schmutzigblaugrün	13	ohne Luminesz.	1	hellblauviol.				
Fango	189	157	hellgrüngelb	3	olivgrün	16	goldgelb auf olivgr.	2	schm.-blaugrün	10	ohne Lumin.	1	hellblauviol.		
Kreide	161	122	hellgrüngelb	8	olivgrün	17	goldgelb auf olivgr.	2	schm.-blaugrün	11	ohne Lumin.	1	hellblauviol.		
Schlick	174	140	hellgrüngelb	5	olivgrün	16	goldgelb auf olivgr.	1	schm.-blaugrün	11	ohne Lumin.	1	hellblauviol.		
Pelose	164	141	hellgrüngelb	12	goldgelb auf olivgr.	2	schmutzigolivgrün	8	schwachblauviol.	1	hellblauviol.				
Moor	192	74	graugrün	83	hellgelbgrün	34	ohne Lumineszenz	1	hellblauviolett						
Fangat															

Tabelle X.

Kapillarbilder der Auszüge von verschiedenen Mooren und Schlammen im ultravioletten Licht.
(5 g Schlamm mit 50 ccm Homburger Ludwigsbrunnen 24 Stunden bei Zimmertemperatur angesetzt.)

Material	Ges. Steighöhe	Zone I		II		III		IV		V		VI	
		B	F	B	F	B	F	B	F	B	F	B	F
Ludwigsbrunnen Teststreifen I	216	181	hellgrüngelb	7	goldgelb auf grün	10	olivgrün	2	blaugrün	15	ohne Lumineszenz	1	hellblauviolett
Tonschlamm I	224	180	hellgrüngelb	10	goldgelb auf grün	12	olivgrün	2	blaugrün	18	ohne Lumineszenz	2	hellblauviolett
Tonschlamm II	222	177	hellgrüngelb	12	goldgelb auf grün	10	olivgrün	2	blaugrün	20	ohne Lumineszenz	1	hellblauviolett
Tonschlamm III	223	177	hellgrüngelb	11	goldgelb auf grün	10	olivgrün	2	blaugrün	21	ohne Lumineszenz	2	hellblauviolett
Lehm	216	172	hellgrüngelb	13	goldgelb auf grün	11	olivgrün	2	blaugrün	17	ohne Lumineszenz	1	hellblauviolett
Kreide	211	171	hellgrüngelb	13	goldgelb auf grün	6	olivgrün	2	blaugrün	18	ohne Lumineszenz	1	hellblauviolett
Fangat	250	52	graugrün	131	hellgrüngelb	3	olivgrün	46	ohne Lumin.	16	ohne Lumineszenz	2	hellblauviolett
Ludwigsbrunnen Teststreifen II	218	176	hellgrüngelb	10	goldgelb auf grün	8	olivgrün	2	blaugrün	20	schwach blauviol.	2	hellblauviolett
Fango	224	172	hellgrüngelb	16	goldgelb auf grün	8	olivgrün	2	blaugrün	25	schwach blauviol.	1	hellblauviolett
Schlick	210,5	165	hellgrüngelb	15	goldgelb auf grün	12	olivgrün	2,5	blaugrün	13	schwach blauviol.	3	hellblauviolett
Pelose	180	142	hellgrüngelb	12	goldgelb auf grün	12	goldgelb auf oliv	2	blaugrün	12	hellblauviolett		
Moor	194	161	hellgrüngelb	13	goldgelb auf grün	8	rötl. braun auf oliv	12	hellblauviolett				

Tabelle XI.

Kapillarbilder der Auszüge von verschiedenen Mooren und Schlammen im ultravioletten Licht.
(5 g Schlamm mit 50 ccm Homburger Ludwigsbrunnen 48 Stunden bei Zimmertemperatur angesetzt.)

Material	Gesamte Steighöhe	Zone I		II		III		IV		V		VI		VII	
		B	F	B	F	B	F	B	F	B	F	B	F	B	F
Ludwigsbrunnen Teststreifen I	191	162	hellgrüngelb	14	goldgelb auf oliv	2	schm.-blaugrün	12	ohne Luminesz.	1	hellblauviolett				
Tonschlamm I	181	147	hellgrüngelb	15	goldgelb auf oliv	6	olivgrün	12	ohne Luminesz.	1	hellblauviolett				
Tonschlamm II	189	157	hellgrüngelb	14	goldgelb auf oliv	2	olivgrün	15	ohne Lnminesz.	1	hellblauviolett				
Tonschlamm III	202	167	hellgrüngelb	22	goldgelb auf oliv	2	olivgrün	10	ohne Luminesz.	1	hellblauviolett				
Kreideschlamm	182	152	hellgrüngelb	20	goldgelb auf oliv	1	olivgrün	8	ohne Luminesz.	1	hellblauviolett				
Lehm	205	170	hellgrüngelb	17	goldgelb auf oliv	3	olivgrün	14	ohne Luminesz.	1	hellblauviolett				
Schlick	180	144	hellgrüngelb	17	goldgelb auf oliv	4	rotbraun auf oliv	3	olivgrün	10	blauviol., ohne?	2	hellblauviol.		
Pelose	160	136	hellgrüngelb	12	goldgelb auf oliv	4	rotbraun auf oliv	2	olivgrün	5	blauviol., ohne?	1	hellblauviol.		
Moor	160	138	hellgrüngelb	12	goldgelb auf oliv	3	rotbraun auf oliv	2	dkl.-olivbraun	1	braunviolett	4	hellblauviol.		
Ludwigsbrunnen Teststreifen II	231	190	hellgrüngelb	16	goldgelb auf oliv	1	schm.-blaugrün	16	ohne Luminesz.	1	tiefblauviolett	6	ohne Lumin.	1	hellblauviol.
Fango	231	197	hellgrüngelb	12	goldgelb auf oliv	1	schm.-blaugrün	20	ohne Luminesz.	10	tiefblauviolett	10	ohne Lumin.	1	hellblauviol.
Fangat	247	85	graugrün	115	hellgelbgrün	46	ohne Luminesz.	2	hellblauviolett						

nicht so deutlich wie bei den Auszügen mit Wasser. Die tiefbraune Endzone im Kapillarbild des Moorauszuges, die nach dem Ansetzen mit Wasser ein konstanter Befund ist, fehlt hier vollkommen, und die Herabsetzung der Steighöhen hat hier nicht die Ausmaße wie bei den Wasserauszügen. Prozentual ausgedrückt beträgt die Verminderung der Steighöhe gegenüber den dazugehörigen Teststreifen:

	Versuchsreihen I	II	III	IV
a) bei Aqua dest.-Auszügen				
von Moor	12	19,5	17	12%
von Pelose	13	21,5	10	22,5%
b) bei Mineralwasserauszügen				
von Moor	11,5	5,7	15,6	12%
von Pelose	6,4	16	14,5	27%

Daraus ist zu schließen, daß durch die Einwirkung des Wassers viel mehr Bestandteile aus dem Schlamm oder Moor in Lösung übergeführt wurden. Die „lösende Kraft" ist bei einem Mineralwasser, das schon eine Reihe von Stoffen gelöst enthält, geringer als bei Aqua dest.

In der letzten Versuchsreihe wurden 10 g der zu untersuchenden Moore bzw. Schlamme mit 100 ccm Homburger Ludwigsbrunnen 5 Minuten kräftig gekocht (s. Tabelle XII). In der Tabelle fällt es auf, daß die Steighöhen der Schlamme, die so gut wie keine löslichen Bestandteile enthalten, durchweg höher sind als die des Teststreifens. Das hieße also soviel, als ob diese Flüssigkeiten weniger gelöste Stoffe enthielten als das reine Mineralwasser. Das ist auch tatsächlich der Fall, denn beim Kochen des Mineralwassers entweicht nicht nur die Kohlensäure, sondern es fällt auch ein weißer Niederschlag aus, der in der Hauptsache aus Kalziumkarbonat bestand. Dieses Salz wird durch die Kohlensäure als Hydrokarbonat in Lösung gehalten und fällt beim Kochen nach dem Entweichen der Kohlensäure aus. Die größere Steighöhe läßt sich also in den obengenannten Fällen durch die geringere Kon-

Tabelle XII.

Kapillarbilder der Auszüge von verschiedenen Mooren und Schlammen im ultravioletten Licht. (10 g Schlamm mit 100 ccm Homburger Ludwigsbrunnen 5 Minuten kräftig gekocht.)

Material	Gesamte Steighöhe	Zone I B	Zone I F	II B	II F	III B	III F	IV B	IV F
Ludwigsbrunnen Teststreifen I	242	200	hellgrüngelb	5	goldgelb auf grün	10	schmutzig-olivgrün	5	schmutzig-blaugrün
Tonschlamm I	255	178	hellgrüngelb	8	goldgelb auf grün	7	wie Zone I	13	schmutzig-olivgrün
Tonschlamm II	255	176	hellgrüngelb	16	goldgelb auf grün	8	wie Zone I	6	schmutzig-olivgrün
Tonschlamm III	248	152	hellgrüngelb	15	goldgelb auf grün	6	wie Zone I	23	schmutzig-olivgrün
Tonschlamm II	256	175	hellgrüngelb	16	goldgelb auf grün	6	wie Zone I	8	schmutzig-olivgrün
Lehm	251	180	hellgrüngelb	9	goldgelb auf grün	9	wie Zone I	7	schmutzig-olivgrün
Kreide	251	176	hellgrüngelb	11	goldgelb auf grün	16	wie Zone I	6	schmutzig-olivgrün
Fango	253	172	hellgrüngelb	14	goldgelb auf grün	5	wie Zone I	15	schmutzig-olivgrün
Moor	200	115	hellgrüngelb	4	bräunlichgrün	3	schmutzig-olivgrün	3	graublau
Ludwigsbrunnen Teststreifen II	216	181	hellgrüngelb	7	goldgelb auf grün	10	schmutzig-olivgrün	2	blaugrün
Schlick	212	144	hellgrüngelb	32	goldgelb auf grün	7	schmutzig-olivgrün	29	hellblauviolett
Pelose	153	88	hellgrüngelb	47	olivgrünbraun	3	blaugrün	15	hellblauviolett

Material	Gesamte Steighöhe	Zone V B	Zone V F	VI B	VI F	VII B	VII F	VIII B	VIII F	IX B	IX F
Ludwigsbrunnen Teststreifen I	242	4	braunviolett	17	ohne Lumin.	1	hellblauviol.				
Tonschlamm I	255	2	blaugrün	4	braunviolett	42	ohne Lumin.	1	hellblauviol.		
Tonschlamm II	255	0,5	blaugrau	48	ohne Lumin.	0,5	hellblauviol.				
Tonschlamm III	248	3	schm.-blaugrün	3	braunviolett	45	ohne Lumin.	1	hellblauviol.		
Tonschlamm II	256	4	schm.-blaugrün	47	ohne Lumin.						
Lehm	251	3	schm.-blaugrün	42	ohne Lumin.	1	hellblauviol.				
Kreide	251	2	schm.-blaugrün	39	ohne Lumin.	1	hellblauviol.				
Fango	253	2	schm.-blaugrün	44	ohne Lumin.	1	hellblauviol.				
Moor	200	40	hellgrüngelb	13	hellweinrot auf oliv	2	blaugrün	12	braunviolett, ohne?	8	hellblauviol.
Ludwigsbrunnen Teststreifen II	216	15	ohne Luminesz.	1	hellblauviol.						

zentration der Lösung erklären. Die stärksten Veränderungen zeigen auch in dieser Versuchsreihe wieder die Kapillarbilder von Moor- und Peloseauszügen. Ersteres hat wieder den bekannten braunen Farbton der Humine, jedoch nicht in der gleichen Stärke wie der Wasserauszug, was vor allem dadurch offenbar wird, daß der Unterteil des Streifens bis zu einer Höhe von 11,7 cm frei von jeder braunen Tönung ist, während bei dem Wasserauszug das Braun bereits in der Eintauchzone beginnt. Gegenüber dem Teststreifen ist auch die schon des öfteren erwähnte Zone mit den zwei Farben (goldgelb auf olivgrün, Teststreifen Zone II) insofern verändert, als die Auflagerungen in diesem Fall nicht gelb, sondern hellweinrot erscheinen. Das Pelosebild ist vor allem wieder durch die geringe Steighöhe ausgezeichnet, außerdem zeigt es eine breite, leicht braun getönte zweite Zone, die in den bisherigen Pelosebildern nicht so deutlich hervortrat. Sie ist von organischen Substanzen verursacht. Die Steighöhe im Schlickbild weicht von der des Vergleichsstreifens kaum ab. Die durch das Kochen aus dem Mineralwasser ausgefallenen Salze sind durch die Salze des Meerwassers ersetzt, dadurch hat sich in der Konzentration nichts geändert. Die Zonenbildung weist keine Besonderheiten auf.

Nach dieser kurzen Besprechung der Einzelergebnisse der Kapillarisation verschiedener Badeflüssigkeiten — näheres ist aus den Tabellen leicht zu ersehen — läßt sich als Zusammenfassung folgendes sagen: Unsere Aufgabe bestand darin, durch die Kapillaranalyse Veränderungen im Badewasser, die durch die Zubereitung der Schlamm- und Moorbäder entstehen, nachzuweisen. Zu diesem Zweck haben wir zwei in der Praxis als Badeflüssigkeit benutzte Stoffe, nämlich gewöhnliches Wasser und Mineralwasser, mit verschiedenen Schlammen und Mooren in einem bestimmten Verhältnis kräftig durchmischt, darauf eine bestimmte Zeit lang einwirken lassen und dann filtriert. Diese so gewonnenen Flüssigkeiten wurden dann nach einem bestimmten Modus gefärbt und dann kapillarisiert. Die so erhaltenen Kapillarbilder wurden im ultravioletten Licht betrachtet, mit dem Teststreifen verglichen und beschrieben. Die Ergebnisse, die in Tabellenform niedergelegt wurden, sind folgende: Durch die Zubereitung des Moor- und Schlammbades wird die Badeflüssigkeit nur in wenigen Fällen geändert. Am stärksten sind diese Änderungen beim Moorbad und bei der Pelose, zwei Substanzen, die viele organische Bestandteile enthalten. Reines Wasser als Badeflüssigkeit extrahiert aus dem benutzten Moor oder Schlamm mehr Stoffe als ein Mineralwasser. Bei den Wasserauszügen des Moores zeigte sich bereits nach einer Einwirkung von einer Stunde eine deutliche Veränderung im Kapillarbild in Form einer dunkelbraunen Zone, die wahrscheinlich von gelösten Huminsubstanzen herrührt. Besonders stark waren die Veränderungen im Kapillarbild der Moor- und Peloseauszüge, nachdem die Stoffe mit der Badeflüssigkeit kräftig gekocht worden waren. Auch hier zeigte sich die stärkere Wirkung des reinen Wassers gegenüber dem Mineralwasser. Bei einer großen Reihe von Schlammen aber ist selbst durch diese intensive Behandlung (Kochen) eine Änderung der Badeflüssigkeit nicht nachzuweisen. Enthalten die Schlamme leicht lösliche Salze — wie in unserem Falle der getrocknete Schlick, der sämtliche Salze des Meerwassers enthält —, so wird natürlich die Badeflüssigkeit verändert, was im Kapillarbild des Schlickauszuges deutlich zur Geltung kommt. Die in mehreren Versuchsreihen beobachtete geringere Steighöhe des Auszuges von feinstem Homburger Tonschlamm (Korngröße I, 0,15 mm), im Vergleich zu den dazugehörigen Teststreifen, kann vielleicht folgendermaßen gedeutet werden: Geringere Steighöhe entspricht bei sonst gleichen Bedingungen einer stärkeren Konzentration der fraglichen Flüssigkeit. Da der Tonschlamm jedoch kaum lösliche Bestandteile enthält, kommt dies also nicht in Frage. Es wurde jedoch schon früher erwähnt, daß es sehr schwierig war, die Filtrate der Tonschlamm-I-Auszüge klar zu bekommen, obwohl drei- und vierfache Filter benutzt wurden. Auch dann zeigte das Filtrat noch eine schwache Trübung, die nach Lage der Dinge nur von ganz feinen Tonschlammteilchen herrühren konnte, welche die Filterporen durchdrungen hatten. Daß diese feinsten Teilchen auch in die Kapillaren der Kapillarbildstreifen eindringen, ist verständlich, und die verminderte Steighöhe könnte damit erklärt werden.

Den Abschluß unserer Untersuchungen bildete die Herstellung von Kapillarbildern alkoholischer Auszüge verschiedener deutscher Moore und Schlamme. 5 g des betreffenden Moores usw. wurden 48 Stunden lang mit 96proz. Alkohol extrahiert. Neben den zu den früheren Versuchen bereits benutzten Stoffen wurden noch Eilsener, Nenndorfer, Aiblinger, Kissinger Moor sowie Posido-Heilschlamm in die Untersuchungen mit einbezogen. Von Eilsen und Nenndorf standen uns zwei verschiedene Proben zur Verfügung, nämlich frisch gestochene Moorerde und gelagerte, mit Nenndorfer bzw. Eilsener Mineralwasser durchtränkte Moorerde. Posido ist nach Benade

[Ergebnisse der chemischen und physikalischen Untersuchungen des Präparates „Posido"(Stuttgart 1935)] in die Gruppe V der dort gegebenen Einteilung der Schlamme einzuordnen. In diese Gruppe V „Gesteine und ihre Verwitterungsprodukte" gehören u. a. Kreide, Ton, Lehm u. a. Posido unterscheidet sich jedoch von allen Stoffen dieser Gruppe „durch seinen Gehalt an bituminöser organischer Substanz" [Benade (1)]. Die Filtrate waren bei Fango, Homburger Tonschlamm und Posido wasserklar, die der verschiedenen Moore zeigten einen mehr oder weniger braunen Farbton, und die von Pelose und Schlick waren leuchtend grüngelb gefärbt.

Die Kapillarbilder dieser Flüssigkeiten brachten zunächst das bereits erwähnte überraschende Ergebnis, daß die Bilder von Homburger und Kissinger Moor vollkommen übereinstimmten (s. Tabelle XIII). Die Ursache dieser Gleichheit wurde bereits erwähnt. Beide Moore stammen geologisch aus dem gleichen Gebiet, nämlich aus dem Rhönmoor in der Nähe von Gersfeld. Der Grundton der Kapillarbilder aller Moore ist die braune Farbe, die zum größten Teil auf gelösten Humussubstanzen beruht. Je mehr Stoffe dieser Art ein Moor enthält, um so mehr werden durch den Alkohol herausgelöst, um so stärker wird der braune Farbton des Kapillarbildes sein. Die stärkste Braunfärbung weist in unserer Versuchsreihe das Kapillarbild des Aiblinger Moores auf. Weniger stark gefärbt ist das Bild des Rhönmoores, am schwächsten aber die Bilder von Nenndorfer und Eilsener Moor. Tatsächlich ist auch der Anteil der organischen Bestandteile des Aiblinger Moores viel größer als der des Rhönmoores, und die Moore von Eilsen und Nenndorf enthalten im Vergleich zu den beiden erstgenannten nur wenig organische Substanzen. Von den

Tabelle XIII.

Kapillarbilder verschiedener alkoholischer Moor- und Schlammauszüge im ultravioletten Licht. (5 g Schlamm mit 50 ccm 96proz. Alkohol 48 Stunden angesetzt.)

Material	Gesamte Steighöhe	Zone I		II		III		IV	
		B	F	B	F	B	F	B	F
Alkohol 96 Proz.	58	50	ohne Luminesz.	2	graugelb	5	ohne Lumineszenz	1	blaßblauviol.
Homburger Tonschlamm I	66	52	ohne Luminesz.	3	ockergelb	10	blaßblauviolett	1	hellblau
Fango	60	50	ohne Luminesz.	1	grauweiß	9	blaßblauv., ohne?	—	hellblau
Homburger Moor	68	29	braunviolett	10	rotbraunrosaviol.	6	gelbbraun	3	braungelb
Kissinger Moor	69	32	braunviolett	7	rotbraunrosaviol.	6	gelbbraun	4	braungelb
Aiblinger Moor	71	51	kaffeebraun bis tiefschwarz	20	braun, nach oben heller werdend				
Eilsener Moor I	66,5	36	ohne Luminesz.	6	hellbraunviolett	2	dunkelbraun	2	rotbraun
Eilsener Moor II	75	34	ohne Luminesz.	5	rosaviolett	2,5	braun	5,5	braungrau
Nenndorfer Moor I	76	34	ohne Luminesz.	1	dunkelbraun	3	mittelbraun	5	ockergelb
Nenndorfer Moor II	76	22	ohne Luminesz.	16	braunviolett	5	ockergelb	2	graugelb
Pelose	64	36	braunviolett	13	braunschwarz	1	rotbraun	13	blauviolett
Schlick	64	38	ohne Luminesz.	3	rötlich braunrosa	6	dkl.-braunschwarz	2	schwarz
Posido	62	39	ohne Luminesz.	4	schm.-graubraun	5	hellblauweiß	2	graugelb

Material	Gesamte Steighöhe	Zone V		VI		VII		VIII	
		B	F	B	F	B	F	B	F
Alkohol 96 Proz.	58	—	hellblauer Rand						
Homburger Tonschlamm I	66	—	hellblauer Rand						
Homburger Moor	68	3	hellbraungrau	3	grau	4	braun	10	graugelb m.weiß.Rand
Kissinger Moor	69	6	hellbraungrau	2	grau	5	braun	7	graugelb m.weiß.Rand
Eilsener Moor I	66,5	0,5	gelblichbraun	3	hellblau	16	ohne Lumin.	1	hellblauviolett
Eilsener Moor II	75	2	hellblaßblau	25	blaßblauviolett	1	hellblau		
Nenndorfer Moor I	76	1	graubraun	22	grauviolett	10	hellblau	—	weißer Rand
Nenndorfer Moor II	76	2	hellbraun	9	grauviolett	20	graugrün	—	hellblau (violett)
Pelose	64	1	hellblau						
Schlick	64	14	schwachblauviol.	1	hellblau(violett)				
Posido	62	1	braun	1	graugelb	7	tiefblau	3	hellblau (violett)

beiden letztgenannten Mooren wurden, wie schon gesagt, zwei verschiedene Proben untersucht, nämlich frischgestochenes Moor und badefertiges Moor. Entsprechend erhielten wir auch zwei verschiedene Kapillarbilder, die sich zwar im Tageslicht nur wenig unterscheiden, im ultravioletten Licht aber doch deutliche Differenzen zeigen. Die Bilder der Schlick- und Peloseauszüge weisen bereits im Tageslicht eine grüngefärbte Zone auf. Im ultravioletten Licht leuchtet diese Zone braun. Ganz auffallend ist der Unterschied des Posido-Kapillarbildes im Tageslicht und im ultravioletten Licht. Während im Tageslicht nur einige ganz unscheinbare graugelbe Zonen zu sehen sind, leuchtet das Kapillarbild unter den ultravioletten Strahlen in den leuchtendsten Farben (s. Tabelle XIII). Daß die alkoholischen Auszüge von Fango und Homburger Tonschlamm gegenüber dem Teststreifen (96proz. Alkohol) keine wesentlichen Verschiebungen aufweisen, ist verständlich, denn in beiden finden sich keine alkohollöslichen Substanzen. Daß es überhaupt zu einer Zonenbildung kommt, ist entweder auf eine Verunreinigung des Alkohols zurückzuführen, oder es wurden aus den Filtrierpapierstreifen gewisse Stoffe gelöst. Alles Nähere über die einzelnen Kapillarbilder geht aus der Tabelle zur Genüge hervor.

Zusammenfassend läßt sich sagen:

1. Jedes Moor und jeder Schlamm hat ein spezifisches Kapillarbild (vorausgesetzt, daß lösliche Bestandteile vorhanden sind).

2. Durch die Kapillaranalyse in Verbindung mit der Kapillarlumineszenzanalyse können wir mit Hilfe von Vergleichsbildern die Art und Herkunft eines Moores oder Schlammes rasch und ohne große Apparatur bestimmen. Am besten werden zur Herstellung dieser Teststreifen alkoholische Auszüge benutzt. 60proz. Alkohol wird sich dazu besser eignen als 96proz., weil er nicht nur die alkohollöslichen, in der Hauptsache organischen Stoffe extrahiert, sondern durch seinen relativ hohen Wassergehalt auch die nur wasserlöslichen Salze usw. herauslöst.

3. Die Kapillarbilder der Auszüge von 96proz. Alkohol geben uns in der Hauptsache ein Bild von den organischen Bestandteilen des untersuchten Moores wieder. Mit ihrer Hilfe läßt sich auf einfache Weise bestimmen (evtl. durch Vergleich mit dem Kapillarbild bekannter Moore), ob das zu untersuchende Moor viel oder wenig organische Bestandteile enthält.

4. Mit Hilfe der Kapillaranalyse bzw. der Kapillarlumineszenzanalyse läßt sich an Hand von Teststreifen feststellen, ob die Zusammensetzung des Moores künstlich geändert wurde, ob sich das Mineralmoor durch Naturvorgänge im Laufe der Zeit geändert hat oder ob das Moor gebadet ist.

5. Mit Hilfe der Kapillaranalyse in Verbindung mit der Kapillarlumineszenzanalyse konnten Veränderungen der einzelnen Badeflüssigkeiten, die diese durch die Zubereitung des Bades (Vermischen mit Moor und Schlamm) erleiden, festgestellt werden. Stoffe, die viele organische Bestandteile enthalten, wie die Moore, Pelose oder Schlick, ändern die Badeflüssigkeit, Fango, Lehm und Homburger Tonschlamm dagegen nicht.

Schrifttum:

1. Benade, Ergebnis der chemischen und physikalischen Untersuchung des Präparates Posido (Stuttgart 1935).
2. Borschein und Scheiner, Z. ges. phys. Ther. **42** (1931).
3. Gollwitzer-Meier, Balneologe **1**, 19 (1934); **2**, 289 (1935).
4. Goppelsroeder, Kapillaranalyse, Separatabdruck aus Kolloid-Z. (Dresden 1910).
5. Hediger, Klin. Wschr. **1928**, 7.
6. Karpetjan, Balneologe **1**, 463 (1934).
7. Keller, Balneologe **2**, 391 (1935).
8. Kühnau, Balneologe **2**, 337 (1935).
9. Kuhn, Pharm. Ztg. **28**, 357 (1935).
10. Kramer, Balneologe **2** (1935).
11. Marchionini, Balneologe **2** (1935).
12. Rein, Z. Biol. **85**, 195 (1926).

Aus dem Pharmakologischen Institut der Universität Frankfurt a. M.

Zur Theorie der Potentialgiftwirkung in der Pharmakologie.

Von W. Laubender (Frankfurt a. M.). (Eingegangen am 2. Oktober 1939)

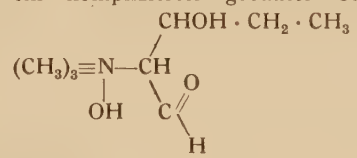
Wenngleich das gewählte Thema dem engeren Arbeitsgebiet des Jubilars, dem diese Festschrift gewidmet ist, recht ferne steht, so ist doch bekannt, daß Herr Dr. Liesegang immer gerade die Forschungen auf den Grenzgebieten der Naturwissenschaften befürwortet und gefördert hat. Diese Tatsache rechtfertigt vielleicht die Heranziehung obigen Themas, das sich in der Tat mit Erscheinungen befaßt, die an der Grenze von Pharmakologie, Physiologie und physikalischer Chemie stehen, und für die die Inhomogenität des Milieus: Kolloidstruktur, Membraneigenschaften usw. die unerläßliche Vorbedingung ist.

Der Begriff der Potentialgifte geht zurück auf eine Arbeit von W. Straub[1]) aus dem Jahre 1907. Straub untersuchte damals in der zoologischen Station Neapel die Wirkung von künstlichem Muscarin auf das isolierte Herz von Aplysia limacina, einer maritimen Schnecke. Er fand, daß das Muscarin eine sofortige Hemmung bewirkte, daß sich das Herz aber nach wenigen Stunden, trotzdem die Giftlösung nicht weggenommen war, wieder erholte. Das brauchte nichts besonderes zu bedeuten; es konnte sich ja einfach um eine Giftzerstörung handeln. Straub gelang aber gleichzeitig vermittels Testherzen der Nachweis, daß das Pharmakon sowohl in der Durchströmungsflüssigkeit wie im Herzgewebe in vollwirksamer Form enthalten war. Ferner zeigte er, daß das vergiftete Herz gegen neue Zusätze von Muscarin immer unempfindlicher wurde, bis schließlich keine Wirkung mehr eintrat. Dabei war zu diesem Zeitpunkt so viel Muscarin im Herzgewebe, daß ein Bruchteil des Extraktes an Testherzen sofortigen Stillstand bewirkte. Eine Wirkung des Muscarins trat also nur so lange in Erscheinung, als das Herzgewebe nicht mit Muscarin gesättigt war; war Gleichgewicht eingetreten, hörte die Wirkung auf. Damit war die Möglichkeit gegeben, einen Gegensatz zu formulieren zwischen sog. Konzentrationsgiften und Potentialgiften.

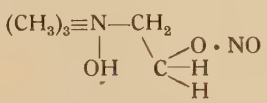
Konzentrationsgifte sind solche Pharmaka, bei denen die Wirkung einfach abhängt von der Konzentration am Wirkungsort. Sie entfalten in der Phase des Ungleichgewichts, d. h. während ihres Eindringens in die Zelle, eine noch unvollkommene Wirkung; in der Phase des Gleichgewichts erreichen sie das Maximum der Wirkung, das bestehen bleibt (manente Wirkung). Als typisch für diese Wirkung können gelten die indifferenten Narkotika, aber auch Alkaloide, wie dies Straub[2]) für Veratrin gezeigt hat.

Die sog. Potentialgifte verhalten sich gerade umgekehrt. In der Phase des Ungleichgewichts, also während sie in die Zelle eindringen, besitzen sie ihre volle und maximale Wirkung; ist Gleichgewicht eingetreten, hört die Wirkung auf (transitorische Wirkung). Als Prototyp für diese Wirkungsart galt zunächst das Muscarin.

Dabei ist zu bemerken, daß Straub für seine Untersuchungen nicht natürliches, sondern künstliches Muscarin benutzte, das damals als mit dem natürlichen identisch betrachtet wurde. Inzwischen wurde gezeigt[3]), daß das künstliche Muscarin der Salpetrigsäureester des Cholins ist, während Muscarin nicht einfach das Oxydationsprodukt des Cholins, sondern ein komplizierter gebauter Stoff ist[4]).



natürliches Muscarin (Kögl 1931)



künstliches Muscarin (Dale 1915)

Straub's Untersuchungen beziehen sich also entgegen der Darstellung von Gremels[5]) vermutlich auf einen Cholinester und nicht auf Muscarin.

Nach der Vorstellung von Straub besteht also bei diesem Pharmakon die Wirkung nur so lange, als es in die Zelle hineindiffundiert, ja sie hängt direkt von dem Diffusionspotential ab. Stoffe, die sich einem solchen Wirkungsmodus einordnen, werden demgemäß als Potentialgifte bezeichnet.

Die Arbeiten, die sich im Laufe der folgenden Zeit an Straub's Arbeit anschlossen, lassen sich in zwei Gruppen teilen:

In der einen Gruppe werden Beobachtungen über Potentialgiftwirkungen mit weiteren Stoffen

[1]) W. Straub, Pflügers Arch. ges. Physiol. **119**, 127 (1907).

[2]) W. Straub, Arch. Fisiol. **1**, 55 (1903).

[3]) H. H. Dale, J. Pharmacol. exp. Therapeutics **6**, 147 (1914/15).

[4]) F. Kögl, H. Duisberg und H. Erxleben, Liebigs Ann. Chem. **489**, 156 (1931).

[5]) H. Gremels, Erg. Physiol. **42**, 53 (1939).

mitgeteilt und damit das Problem in die Breite entwickelt; in der anderen, kleineren Gruppe wird der Versuch gemacht, den Wirkungsmechanismus dieser Stoffgruppe aufzuklären.

Die Beobachtung von Straub und seine daraus gezogene Folgerung läßt sofort eine zweite Folgerung zu. Wenn in der Tat das Diffusionspotential allein für die Wirkung ausschlaggebend ist, so müßten die Wirkungen nicht nur bei einer Giftwanderung von außerhalb nach innerhalb der Zelle, sondern auch bei einer solchen in umgekehrter Richtung in Erscheinung treten.

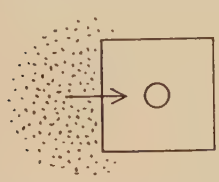


Fig. 1
Giftwanderung: außen → innen

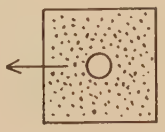


Fig. 2
innen → außen

Das heißt also: Wenn man bei einem mit einem derartigen Pharmakon beladenen, isolierten Organ die pharmakonhaltige Badflüssigkeit durch reine Nährlösung ersetzt, müßten ebenfalls Wirkungen auftreten. Bei den in der Pharmakologie recht bekannten, sogenannten Auswaschwirkungen könnte es sich demgemäß ebenfalls um Potentialgiftwirkungen handeln. Die meisten der in der folgenden Zeit erschienenen Arbeiten beziehen sich in der Tat auf solche Auswaschwirkungen und deuten die dabei zutage tretenden Erscheinungen als Potentialgiftwirkungen.

O. B. Meyer[6]) fand bei Untersuchungen an Arterienstreifen der Subklavia des Rindes, daß sich auf die durch Adrenalin bewirkte Gefäßkontraktion beim Wegwaschen des Adrenalins eine neue Kontraktionswelle aufsetzt, und sprach demgemäß Adrenalin ebenfalls als Potentialgift an. Jendrassik und Moser[7]) beobachteten dann, daß der bekannten transitorischen Adrenalinhemmung am Darm beim Wegwaschen eine mächtige Erregung folgt. Das rasche Abklingen des Adrenalineffektes beruht nach diesen Autoren nicht auf einer Giftzerstörung, sondern auf einem Ausgleich des Diffusionspotentials, wobei die Giftwanderung von außen nach innen (Augmentationswirkung) Hemmung der Motorik, diejenige von innen nach außen (Diminutionswirkung) Erregung hervorruft.

Als weiteres Potentialgift wurde Pilokarpin genannt. P. Neukirch[8]) zeigte, daß die Pilokarpinerregung am isolierten Kaninchendarm trotz weiterer Gifteinwirkung partiell vorübergeht. Jedes Auswaschen führte zu einer neuen Erregungswelle, und erst nach dreimaligem Auswaschen reagierte das Organ nicht mehr mit Erregung. P. Trendelenburg[9]) untersuchte die Pilocarpinwirkung am isolierten Bronchialmuskel von Rindern: Der durch Pilokarpin hervorgerufenen Kontraktur folgte beim Wegwaschen des Pilokarpins eine erneute Kontraktur. Auch diese Befunde wurden von beiden Autoren als Potentialgiftwirkungen im Sinne von Straub gedeutet.

Daß nicht nur kompliziert gebaute organische Moleküle, sondern auch einfache anorganische Ionen — Kationen und Anionen — Wirkungen hervorzubringen imstande sind, die als Potentialgiftwirkungen aufgefaßt werden können, geht insbesondere aus den Versuchen von Jendrassik und Mitarbeitern[10]) am isolierten Kaninchendünndarm hervor. Diese Autoren fanden, daß beim Eindringen der einwertigen Kationen Li, K, Rb, Cs in die Muskelzelle (Augmentationswirkung) diese erregt wird, und daß auch beim Heraustreten dieser Ionen (Diminutionswirkung) häufig Erregungen stattfinden. Die zweiwertigen Kationen Ca und Mg rufen beim Eindringen Lähmungen, beim Herauswandern Erregungen, also gegensätzliche Wirkungen hervor. Auch Anionen vermögen am gleichen Testobjekt transitorische, von der Wanderungsrichtung abhängige Effekte auszulösen. Nach Jendrassik und Antal[11]) entsteht beim Eindringen von NO_2-, J- und Br-Ionen (Augmentationswirkung) Erregung, beim Herausdiffundieren (Diminutionswirkung) Lähmung.

Ähnliche Reaktionen konnte Jendrassik auch mit organischen Stoffen hervorrufen. In einer Arbeit mit Tangl[12]) prüfte er das Verhalten der homologen Alkoholreihe. Die Augmentationswirkung des Äthylalkohols besteht in einer transitorischen Erregung, die Diminutionswirkung in einer ebenfalls transitorischen Lähmung; dabei ist das Abklingen der beobachteten Wirkungen, wie die Autoren ausdrücklich feststellten, nicht mit einer Zerstörung des Alkohols verknüpft. Der manenten narkotischen Wirkung des Propylalkohols geht beim Heranbringen eine kurze Er-

[6]) O. B. Meyer, Z. Biol. **50**, 93 (1908).
[7]) L. Jendrassik und E. Moser, Biochem. Z. **152**, 94 (1924).
[8]) P. Neukirch, Pflügers Arch. ges. Physiol. **147**, 153 (1912).
[9]) P. Trendelenburg, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **69**, 79 (1908).
[10]) L. Jendrassik, Biochem. Z. **148**, 116 (1924); L. Jendrassik und E. Annan, Biochem. Z. **162**, 207 (1925).
[11]) L. Jendrassik und L. Antal, Biochem. Z. **171**, 296 (1926).
[12]) L. Jendrassik und H. Tangl, Biochem. Z. **173**, 393 (1926).

regungswelle voraus; beim Wegwaschen findet starke Erregung statt.

Daß α-Lobelin am isolierten Darm, wie Antal und Gömöri[13]) fanden, eine vorübergende Erregung verursacht, die nicht auf Giftzerstörung beruht, wurde ebenfalls als Potentialgiftwirkung gedeutet. Schließlich hat Kahlson für die Wirkung des Cholins am Froschherz[14]) und für die Wirkung des Azetylcholins am isolierten Darm in der Trendelenburg'schen Versuchsanordnung[15]) die Potentialgiftnatur beider Stoffe zu beweisen gesucht.

Überblickt man die bisher genannten Stoffe, denen Potentialgiftcharakter zugeschrieben wird, so wird man feststellen, daß sich darunter neben stabilen, schwer oder überhaupt nicht veränderlichen Stoffen, einige befinden, die chemisch sehr leicht verändert werden, z. B. Adrenalin und Azetylcholin. Es ist klar, daß gerade für die letzteren Stoffe der Potentialgiftcharakter besonders schwer festzustellen ist. Denn es fehlt hier das Hauptcharakteristikum: das Unwirksamwerden des Stoffes, obwohl dieser in wirksamer Form und hinreichender Menge im behandelten Gewebe vorhanden ist. Die Versuche von Gremels und Zinnitz[16]), in denen diese Autoren durch geeignete Dauerinfusion von Azetylcholin eine über längere Zeit hin konstante Blutdrucksenkung erzielen konnten, vermögen daher nichts über den Potentialgiftcharakter des Azetylcholins auszusagen. Anstatt die Versuche so zu deuten, daß man sagt, die Dauerinfusion schiebe dabei gerade so viel Azetylcholin nach, als intrazellulär zerstört werde und halte damit eine konstante Potentialdifferenz aufrecht, kann man auch sagen, die Dauerinfusion ersetze gerade den in der Zeiteinheit zerstört werdenden Azetylcholinanteil, sie erzeuge damit eine konstante Azetylcholinkonzentration am Wirkungsort, der konstanten Azetylcholinkonzentration entspreche die gleichbleibende Blutdrucksenkung, wodurch sich Azetylcholin als echtes Konzentrationsgift erweise.

Für das schwer zerstörbare Histamin, das ebenfalls als Potentialgift angesprochen wurde, liegen die Verhältnisse deshalb wieder einfacher. Feldberg und Schilf[17]) wiesen darauf hin, daß bei einer hinreichend langsamen Steigerung der Histaminkonzentration der glatte Muskel keinerlei Reaktion zeigt, und daß er gegen zusätzliche Histamindosen unempfindlich gemacht werden kann. Auch Barsoum und Gaddum[18]) fanden, daß das Hühnercoecum auf Histamin mit einer Kontraktion reagierte, der eine Erschlaffungsphase folgte, während der der Muskel gegenüber weiteren Histamingaben unempfindlich war, obgleich er auf andere Pharmaka reagierte. Nach Clark[19]) ist das einer jener Fälle, die am klarsten und einfachsten mit Hilfe der Potentialgifttheorie erklärt werden können.

Wichtiger als die Arbeiten, die die Zahl jener Stoffe zu vermehren trachten, denen Potentialgiftcharakter zugeschrieben werden kann, scheinen mir jene, die sich mit dem Wirkungsmechanismus der sogenannten Potentialgifte befassen. Diese allein wären ja imstande, die Hypothese von Straub zu einer Theorie umzubilden.

Wertheimer und Paffrath[20]) sowie Paffrath[21]) zeigten, daß die Wirkungsstärke von Potentialgiften am Darm umgekehrt proportional ihrer Diffusionsgeschwindigkeit ist. Azetylcholin, das die geringste Diffusionsgeschwindigkeit besitzt, ist beispielsweise am stärksten wirksam. Die Autoren sehen in ihren Ergebnissen eine unmittelbare Stütze der Straub'schen Idee der Potentialgiftwirkung. Mir scheint aber, daß diese Befunde geradezu zum Beweis des Gegenteils herangezogen werden können. In mathematische Form gekleidet stellt sich nämlich der Gedanke von Straub folgendermaßen dar:

$$W = f(c) \qquad W = f\left(\frac{dc}{dt}\right)$$

Konzentrationsgifte. Potentialgifte.

d. h. bei Konzentrationsgiften ist die Wirkung lediglich eine Funktion der Konzentration, bei Potentialgiften dagegen eine Funktion der Diffusionsgeschwindigkeit, also der Veränderung der Konzentration in der Zeiteinheit. Bei dem am langsamsten diffundierenden Azetylcholin, bei dem mithin $\frac{dc}{dt}$ klein ist, müßte also auch die Wirkung am geringsten sein. Sie ist aber am größten.

Während Straub u. a. die transitorischen Wirkungen, die beim Zusammentreffen von Pharmakon und Substrat ausgelöst werden können,

[13]) L. Antal und P. Gömöri, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **121**, 221 (1927).
[14]) G. Kahlson, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **169**, 44 (1933).
[15]) G. Kahlson, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **169**, 56 (1933).
[16]) H. Gremels und F. Zinnitz, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **179**, 229 (1935).
[17]) W. Feldberg und E. Schilf, Histamin (Berlin 1930).
[18]) G. S. Barsoum und J. H. Gaddum, J. Physiol. **85**, 1 (1935).
[19]) A. J. Clark, Heffters Hdb. d. exp. Pharmakol. Ergänzungsw. **4**, 200 (Berlin 1937).
[20]) E. Wertheimer und H. Paffrath, Pflügers Arch. ges. Physiol. **207**, 254 (1925).
[21]) H. Paffrath, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **158**, 304 (1930).

im wesentlichen vom Verhalten des Arzneistoffs her zu erklären sucht, legen Rentz und Amsler umgekehrt das Hauptgewicht auf das Verhalten der Zelle. Rentz und Amsler[22]) hatten beim Durchströmen des Laewen-Trendelenburgschen Gefäßpräparates mit Lokalanästhetika beobachtet, daß trotz Durchströmung mit unveränderter Pharmakokonzentration die bei vielen dieser Mittel zu beobachtende Gefäßkonstriktion vorübergehender Natur war, und daß das Umschalten auf giftfreie Nährlösung zu einem neuen, aber gegenteiligen Effekt, nämlich zur Vasodilatation führte. Es ist klar, daß man auch diese Beobachtungen als Potentialgiftwirkungen deuten könnte. Rentz und Amsler suchen aber den Begriff der Potentialgiftwirkung durch den Begriff der Phasenwirkung zu ersetzen. Sie weisen darauf hin, daß beim Eindringen eines Pharmakons in die Zelle und auch beim Heraustreten — also in der Phase des Ungleichgewichtes — unter Umständen nicht nur eine Wirkung, sondern mehrere, zeitlich aufeinander folgende Wirkungen ausgelöst werden. Die Autoren wählen den Vergleich mit einem Stein, der ins Wasser geworfen wird. Beim Einwerfen entsteht eine Wellenbewegung; ruht der Stein im Wasser, ist keine Erscheinung zu beobachten; wird er wieder herausgerissen, entsteht eine erneute Wellenbewegung. Von diesen Wellen tritt in der Regel nur die erste und evtl. noch die zweite Welle bzw. Reaktionsphase (daher die Bezeichnung „Phasenwirkung"), fast nie die dritte oder noch spätere in Erscheinung.

Die Tatsache, daß es sich bei fast sämtlichen „Potentialgiftwirkungen" oder „Phasenwirkungen" um die Reaktion glatter Muskeln auf Pharmaka handelt, unterstreicht zweifellos die Bedeutung der Zellreaktion für das Zustandekommen solcher Wirkungen. Nach Winton[23]) ist aber die Kontraktion des glatten Muskels ein Vorgang komplexer Natur, der mindestens aus zwei Mechanismen besteht, die der Autor den kontraktilen und den nachkontraktilen Mechanismus nennt. Die Folge des Vorhandenseins dieser zwei Mechanismen kann also dazu führen, daß ein einfacher mechanischer, chemischer oder elektrischer Reiz eine ganz augenscheinlich polyphasische Reaktion hervorruft.

Man kann anscheinend bei den Potentialgiftwirkungen, unabhängig davon, ob man mehr das Verhalten des Pharmakons oder das der Zelle betont, die lebende Zelle für die Erklärung der Erscheinungen nicht entbehren. Die „Potentialgifttheorie" fordert somit, wie Clark[24]) betont, eine Wirkungsweise, die mit keiner bekannten physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeit erklärt werden kann. Es ist deshalb wichtig zu entscheiden, ob derartige Erscheinungen tatsächlich nur an lebenden Zellen oder auch an unbelebten Systemen zu beobachten sind. Nach Clark[25]) gibt es nun in der Tat bei einfachen enzymatischen Prozessen Fälle, bei denen Gifte aufhören, ihre Wirkung zu entfalten, obwohl sie weiter in wirksamer Form vorhanden sind. Clark[25]) hat weiter gezeigt, daß man solche Fälle von Giftfestigkeit nach abgelaufener Wirkung mit der Annahme erklären kann, daß ein Pharmakon nicht mit einem einfachen, sondern mit einem komplexen Zellrezeptor reagieren muß, um seine Wirkung zu entfalten, ähnlich wie Ehrlich gewisse Toxinwirkungen zu erklären suchte.

Zusammenfassend läßt sich meiner Meinung nach folgendes sagen: Die sogenannten Potentialgiftwirkungen betreffen eine Reihe von — nicht einfach auf Giftzerstörung beruhenden — transitorischen, mit späterem Unwirksamwerden des Mittels verknüpften Wirkungen eines Stoffes, die ihrem Wesen nach vorläufig fast ganz ungeklärt sind; sie fallen anscheinend in die Phase des Ungleichgewichtes des Pharmakons zwischen Außenflüssigkeit und Zellinnerem. Es ist möglich, daß es sich dabei um einen bestimmten Wirkungsmechanismus handelt, der noch klarzustellen wäre. Es ist aber auch möglich, daß es sich um verschiedenartige Wirkungsweisen handelt. Solange diese Frage nicht geklärt ist, ist es zum mindesten verfrüht, von einer Gruppe von „Potentialgiften" oder, wie Gremels[26]) in Anbetracht der Tatsache, daß sich unter diesen vor allem Stoffe mit Hormoncharakter (Adrenalin, Azetylcholin, Insulin) befinden sollen, vorschlug, von „Potentialstoffen" zu sprechen.

[22]) C. Amsler und E. Rentz, Wien. med. Wschr. **1928** II, 1179; E. Rentz, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **131**, 357 (1928); E. Rentz und C. Amsler, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **133**, 274 (1928); E. Rentz, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **141**, 216 (1929).

[23]) F. R. Winton, J. Physiol. **69**, 399 (1930).

[24]) A. J. Clark, The mode of action of drugs on cells (London 1933).

[25]) A. J. Clark, Heffters Hdb. d. exp. Pharmakologie Ergänzungswerk **4**, 201 (Berlin 1937).

[26]) H. Gremels, Erg. Physiol. **42**, 53 (1939).

Aus der Medizinischen Universitäts-Poliklinik, Frankfurt a. M.

Kolloidchemie und Diätetik.

Von W. Heupke (Frankfurt a. M.). (Eingegangen am 2. September 1939)

Bei den Erkrankungen des Magens und Darms werden viele Speisen nicht vertragen, sie müssen daher aus der Kost herausgelassen werden. Wenn man den Gründen der Unverträglichkeit dieser Nahrungsmittel nachgeht, zeigt sich, daß manche wegen ihres hohen Fettgehaltes abnorm lange im Magen verweilen, daß einige infolge ihres Gehaltes an bestimmten chemischen Substanzen die Absonderung des Magensaftes erheblich erhöhen, und daß andere, wie z. B. Nüsse, wegen ihrer harten Konsistenz mechanische Reizwirkungen auf die Schleimhaut ausüben. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich aber, daß auch der kolloidchemische Aufbau der Nahrungsmittel für ihre Verträglichkeit von ausschlaggebender Bedeutung ist. Dies ließ sich an einer ganzen Reihe Speisen zeigen; im folgenden möchte ich es aber nur an dem Beispiel des Brotes ausführen, das ein sehr kompliziert zusammengesetztes kolloidchemisches System darstellt.

Das Brot besteht aus einem Eiweißgerüst, in dessen Maschen Stärkekörnchen eingeschlossen sind. Wenn Mehl mit Wasser zu einem Teig verrührt wird, quillt das Eiweiß des Getreides, der Kleber, auf. Bei dem nun folgenden Gärprozeß bildet die Hefe Kohlensäurebläschen, welche infolge der zähen Beschaffenheit des gequollenen Klebers nicht entweichen können. Wird das Gebäck in den Backofen geschoben, dann wird es einer Temperatur von 250° ausgesetzt, infolgedessen gerinnt das Eiweiß sehr schnell und bildet ein starrelastisches Gerüst, dessen Hohlräume von Kohlensäure erfüllt sind. Die Eiweißmembranen sind auf beiden Seiten von Stärkekörnchen bedeckt. Die Stärke wird während des Backens hydratysiert, d. h. sie nimmt Wasser auf und wird dadurch „verkleistert". Im Innern des Gebäckes steigt die Temperatur nicht über 100°, denn andernfalls müßte das Brot durch die großen Mengen Wasserdampf zersprengt werden. Anders dagegen in der Rinde. Diese wird viel stärker erhitzt als der erstarrte Schaum der Brotkrume, infolgedessen sinkt der Wassergehalt der Rinde auf 10—20 Proz., während die Krume 40 Proz. Wasser behält. Da die Stärke und der Zucker der Rinde teilweise karamelisiert wird, nimmt die Rinde eine braune Farbe an, gleichzeitig entstehen Röstprodukte, welche den angenehmen Geschmack des Brotes bedingen und histaminähnliche Stoffe enthalten.

Es ist eine altbekannte Regel, daß viele Magenkranke frisches Weißbrot sehr schlecht vertragen, während ihnen altbackenes Brot gewöhnlich sehr gut bekommt. Wenn wir dies verstehen wollen, müssen wir uns kurz über die Vorgänge des Altbackenwerdens Rechenschaft ablegen. Das Altbackenwerden beruht nicht auf Austrocknungsvorgängen, da das Gewicht des altbackenen Brotes das gleiche ist wie das des frischen Brotes. Vielmehr gibt die hydratysierte Stärke beim Altbackenwerden allmählich einen Teil des Wassers ab, welcher von dem Klebergerüst aufgenommen wird. Dadurch entstehen Risse und Spannungen in dem Brot, welche das Bröckeligwerden der Krume bedingen. Während die Krume des frischen Weißbrotes weich und elastisch ist, wird sie beim altbackenen Brot spröde, so daß sie in feine Teile zerbröselt. Wenn man nun frisches Brot kaut, klumpen sich die einzelnen Speisepartikel infolge ihrer klebrigen Beschaffenheit zu relativ festen, luftarmen Brocken zusammen und werden in dieser Form verschluckt. Da der Magen das Brot erst dann in den Darm entleert, wenn es zu feinem Brei zerfallen ist, nimmt die Lösung der groben Speisepartikel längere Zeit in Anspruch, bis das Klebereiweiß durch das Pepsin verdaut wird. Ganz anders ist es beim altbackenen Brot; dieses ist in seiner Konsistenz so spröde, daß es beim Kauen viel besser zerfällt. Die Klebfähigkeit der einzelnen Teile ist gering, das altbackene Brot gelangt von vornherein in fein zerkleinerter Form in den Magen. Seine Oberfläche ist viel größer, das Klebereiweiß wird von dem Pepsin rascher verdaut, und das altbackene Brot wird infolgedessen viel schneller als frisches Brot aus dem Magen entleert. Das sind die Gründe, weshalb altbackenes Brot von Magenkranken besser als frisches Brot vertragen wird.

Wasserarme Gebäcke verhalten sich ähnlich wie altbackenes Brot. Das bekannteste Gebäck dieser Art ist der Zwieback, das Wort bedeutet zweifach gebackenes Brot. Ebenso verhält sich der Keks, ein Gebäck, das in seiner Beschaffenheit dem Zwieback ähnelt. In beiden ist das Bälkchenwerk wegen der Wasserarmut schmäler, das Eiweißgerüst ist infolge des geringen Wassergehaltes sehr spröde und wird daher im Mund sehr fein zerkleinert. Infolge der Wasserarmut saugen sich diese Gebäcke leichter mit dem diastasehaltigen Speichel voll, so daß der Abbau der Stärke

sich schneller vollzieht. Der Zwieback enthält ferner infolge der stärkeren Erhitzung, welcher er unterworfen wird, Abbauprodukte der Stärke in reicher Menge. Diese werden schneller als die unveränderte Stärke in Zucker verwandelt. Infolge der Besonderheit ihrer kolloidchemischen Struktur sind diese Gebäcke besonders leicht verdaulich und haben sich in hohem Maße in der strengen Schonungskost bewährt.

Die Menschen haben als Vorstufe des Brotes die ungesäuerten Gebäcke verwandt, welche auch heute noch der Hälfte aller Menschen der Erde als

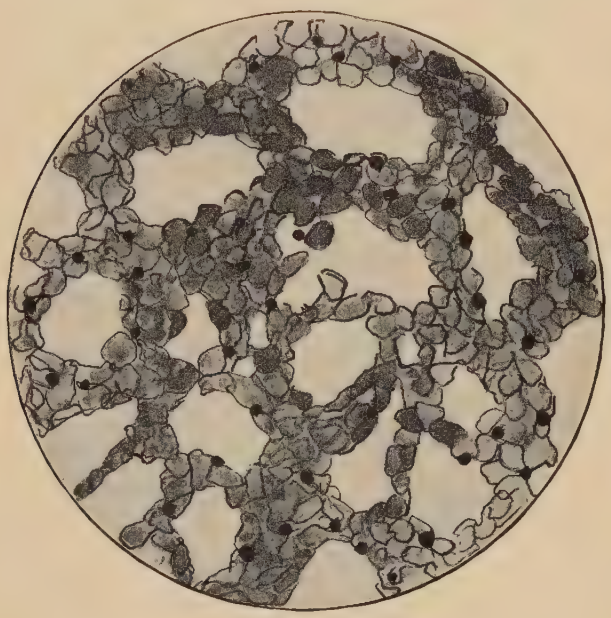


Fig. 1. Brötchen.

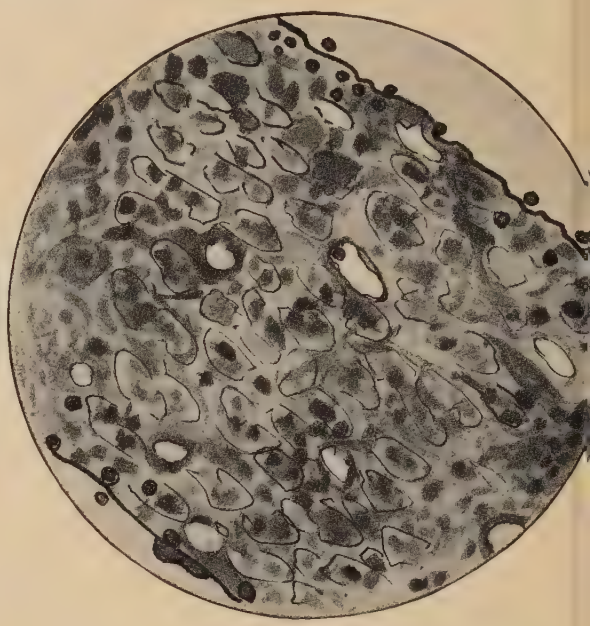


Fig. 2. Eierkuchen.

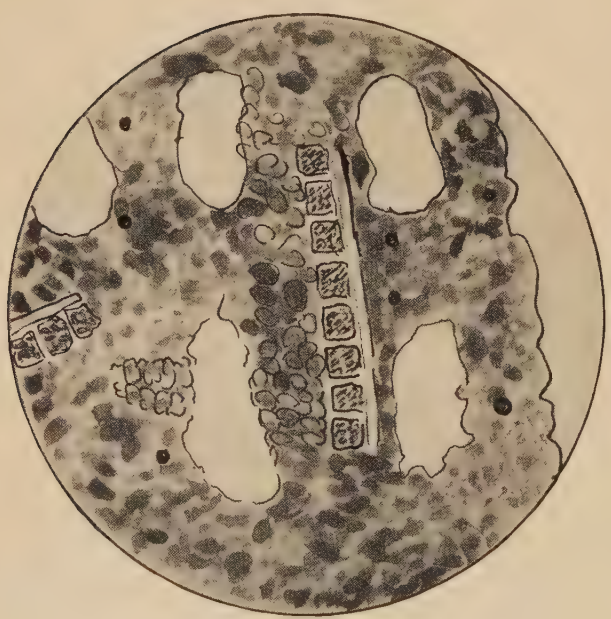


Fig. 3. Knäckebrot.

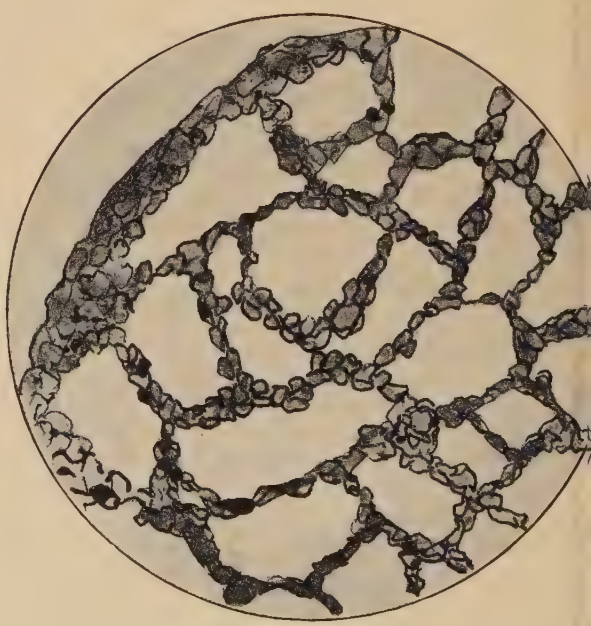


Fig. 4. Zwieback.

Verschiedene Gebäcke im mikroskopischen Schnitt.
Schwarz = Fett, Dunkelgrau = Stärke, Hellgrau = Eiweiß, Weiß = Luft.

tägliches Nahrungsmittel dienen. Sie unterscheiden sich von dem Brot dadurch, daß sie gar keinen Gärprozeß durchmachen und nur in geringem Maße durch Wasserdampf, der beim Backen entsteht, gelockert werden. In primitiver Form stellen die Negerstämme Afrikas, die Indianer Mexikos und viele andere Völker der Erde derartige Gebäcke her, indem sie Mehl aus Mais, aus Hirse und anderen Getreidefrüchten mit Wasser zu einem Teig anrühren, den sie in Blätter eingehüllt in glühender Asche backen. Die Chinesen, die Japaner und die meisten Völker Asiens bereiten im Prinzip Gebäcke der gleichen Art, nur daß sie besser entwickelte Backvorrichtungen benützen als die genannten Völkerstämme. Alle diese Gebäcke bezeichnet man im Gegensatz zum Brot als Fladen. Zu diesen Fladengebäcken gehört auch unser Eierkuchen, der, wie das Brot, aus einem Gerüst aus geronnenem Eiweiß besteht, in dessen Zwischenräumen gequollene Stärkekörnchen liegen. Zum Unterschied gegenüber dem Brot sind luftgefüllte Hohlräume, wie die Figur zeigt, nur in geringem Maße vorhanden, da beim Backen nur wenig Wasserdampf innerhalb des Teiges frei wird. Beim Kauen zerfällt der Eierkuchen sehr schwer, es werden daher meist größere Partikel verschluckt, welche infolge ihrer dichten Struktur von den Verdauungssäften viel langsamer gelöst werden als altbackenes Brot, Zwieback und Keks. Allerdings kann man den Eierkuchen für diätetische Zwecke leichter verdaulich machen, wenn man ihm Backpulver zusetzt oder Eierschnee darunter zieht und so den Teig lockert. Auf diese Weise erhält man Gebäcke, die fast so porös sind wie Zwieback und Brot und in deren Hohlräume die Verdauungssäfte leicht eindringen können. Die Röstprodukte der Außenzone, die aus Fett, Eiweiß und Stärke entstehen, werden von vielen Magenkranken nicht gut vertragen. Sie bilden sich in um so kleinerer Menge, je kürzer man den Eierkuchen erhitzt. Wenn man eine dickwandige Pfanne verwendet, welche viel Wärme aufspeichert und sie mit einem vorher erhitzten eisernen Deckel bedeckt, dann ist das Gericht in ganz kurzer Zeit fertig, und es bildet sich eine sehr zarte Kruste, die nur mäßige Mengen von Röstprodukten enthält. Man kann ferner einen beträchtlichen Teil des angerösteten Fettes der Kruste entfernen, wenn man den Pfannkuchen vor dem Anrichten auf ein sauberes Handtuch legt, wobei das Fett und seine Röstprodukte zum Teil durch die kapillare Saugwirkung der Baumwollfasern entfernt wird.

Was hier an dem Beispiel des Brotes besprochen wurde, gilt in ähnlicher Weise für kolloidchemische Vorgänge in zahlreichen andern Nahrungsmitteln. Auch hier läßt sich durch anscheinend geringe kolloidchemische Änderungen die Verträglichkeit zahlreicher Nahrungsmittel ändern. Durch die Beachtung dieser Vorgänge erhält man eine wirkliche und leicht verständliche Begründung der diätetischen Vorschriften bei Magen-Darmkrankheiten, die empirisch gefunden wurden, bisher aber schwer zu erklären waren.

Aus dem Institut für vegetative Physiologie der Universität Frankfurt a. M.

Die Millon'sche Reaktion des Harns und ihre Beeinflussung durch Zufuhr von Tyrosin.[1])

Von K. Felix (Frankfurt a. M.) und Ignazio di Marco (Rom).

(Eingegangen am 4. September 1939)

Der normale Harn gibt fast stets eine mehr oder weniger starke Millon'sche Reaktion, die sich aber nur dann quantitativ auswerten läßt, wenn sie nicht mit dem üblichen sondern mit dem von O. Folin und V. Ciocalteŭ[2]) angegebenen Reagens ausgeführt wird. In der Hauptsache dürfte sie wohl von den Fäulnisprodukten des Tyrosins und den Phenolen der pflanzlichen Nahrungsmittel herrühren. Vielleicht geben hin und wieder auch Produkte eines unvollständigen Abbaus des Tyrosins den Anlaß dazu. Diese Aminosäure wird vorzugsweise in der Leber soweit abgebaut, daß die Millon'sche Reaktion negativ wird. Nach Untersuchungen, welche der eine von uns mit K. Zorn und H. Dirr-Kaltenbach[3]) ausgeführt hat, baut Leberbrei bei p_H 7,8 Tyrosin zu einem Mol Azetessigsäure und einem Mol Kohlendioxyd ab; das Schicksal der übrigen vier von den neun

[1]) Ausgeführt mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

[2]) O. Folin und V. Ciocalteŭ, J. biol. Chemistry **73**, 627 (1927).

[3]) K. Felix, K. Zorn und H. Dirr-Kaltenbach, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **247**, 141 (1937).

Kohlenstoffatomen des Tyrosins ist noch nicht bekannt. Dabei werden von einem Mol Tyrosin vier Atome Sauerstoff verbraucht. Die Niere kann diese Aminosäure ebenfalls abbauen, aber nicht so weit wie die Leber; es wird nur ein Atom Sauerstoff verbraucht und es entsteht ein nicht identifiziertes Produkt, welches die Millon'sche Reaktion gibt, also den Benzolkern noch besitzt.

Wenn im Harn Produkte eines unvollständigen Tyrosinabbaus erscheinen, so könnte das mit einer Störung der Funktion der Leber zusammenhängen. Als Vorarbeit für die Prüfung der Beziehung zwischen Tyrosinstoffwechsel und Leberfunktion haben wir einige Versuche darüber ausgeführt, wie die Zufuhr von Tyrosin die Intensität der Millon'schen Reaktion im Harn beeinflußt. Wir haben einigen gesunden und normal gefütterten Kaninchen sowie einigen Patienten, darunter zwei mit Ikterus, Tyrosin zugeführt und im Harn die Intensität der Millonschen Reaktion von Folin und Ciocalteu nach der Vorschrift von G. Medes[4]) bestimmt. Wir haben nicht kolorimetriert, sondern das Stufenphotometer mit Filter S 50 benützt und an Hand einer Eichkurve, die an bekannten Tyrosinlösungen aufgestellt worden war, den Farbwert ermittelt. Die Resultate drücken wir in mg Tyrosin pro Tag aus.

Wir verwandten das natürliche l(-)Tyrosin und das razemisierte dl-Tyrosin. Bekanntlich verhalten sich die beiden optischen Antipoden beim Abbau durch Leberbrei verschieden; bei der d-Form wird die Aminogruppe quantitativ in Ammoniak und Harnstoff übergeführt, bei der l-Form nur zu einem ganz kleinen Bruchteil. Beide verbrauchen aber die gleiche Menge Sauerstoff und geben gleich viel Azetessigsäure und Kohlendioxyd. Es existieren zwei Fermentsysteme für den Abbau der Aminosäuren in der Leber, das eine für die natürlichen optischen Formen, das andere für die nicht natürlichen. Bei dem letzteren ist das Hauptferment die d-Aminosäureoxydase, ein Flavinferment[5, 6, 7]). In Versuchen mit Gewebsbrei- oder -schnitten wird die nicht natürliche Form im allgemeinen schneller abgebaut; nicht so in den bisher mitgeteilten Fütterungsversuchen am ganzen Tier. Hier wurde die natürliche Aminosäure leichter und vollständiger verwertet. Von der nicht natürlichen wurde stets ein Teil im Harn ausgeschieden.

Die Intensität der Millon'schen Reaktion im Tagesharn der Kaninchen entspricht durchschnittlich 48 mg Tyrosin (Mittel aus 14 Versuchen an 6 Kaninchen); der höchste Wert war 79 und der niedrigste 29 mg.

Werden den Kaninchen nun mit der Schlundsonde 2—5 g Tyrosin gegeben, so steigt in den nächsten 24 Stunden die Intensität der Millonschen Reaktion an, nach der dl-Form aber viel bedeutender als nach der l-Form. In jenen Versuchen erreichte sie Werte von 200—400 mg „Tyrosin" pro Tag und in diesen 50—64 mg, erhob sich also kaum über den Ausgangswert. Dort blieb sie auch noch am zweiten Tag hoch und sank erst am dritten auf die durchschnittliche Höhe ab. Es bestätigt sich somit wieder, daß die d-Form weniger leicht verwertet wird. Der Verlust beträgt etwa 20—30 Proz. der d-Form unter der Annahme, daß die Millon'sche Reaktion nur von d-Tyrosin herrührt.

In diesen Versuchen ist die Millon'sche Reaktion mindestens durch zwei Substanzen bedingt; eine ist nur in Wasser löslich und eine andere läßt sich durch Äther extrahieren. Auf Zufuhr von l-Tyrosin erhöhte sich der ätherlösliche Anteil nur wenig über den normalen Durchschnitt, der etwa 12—30 Proz. der gesamten Reaktion ausmacht. dl-Tyrosin führt zwar zu absolut höheren Werten der ätherlöslichen Millonsubstanzen; bei der starken Gesamtvermehrung ist aber der prozentuale Anteil geringer, etwa 6—10 Proz. Nach G. Medes[8]) sind die ätherlöslichen Millonstoffe hauptsächlich p-Oxyphenylmilchsäure und p-Oxyphenylbrenztraubensäure. Auf Zusatz von 2,4-Dinitrophenylhydrazin erhielten wir in einem Versuch mit dl-Tyrosin ein Hydrazon, dessen Schmelzpunkt dem des 2,4-Dinitrophenylhydrazons der p-Oxybrenztraubensäure sehr nahe kam, 140 gegen 159 bis 161°. Die Ausbeute war so gering, daß eine Reinigung durch Umkristallisieren nicht möglich war. In den Versuchen mit l-Tyrosin konnte dagegen niemals ein Hydrazon erhalten werden, so daß hier vermutlich keine p-Oxyphenylbrenztraubensäure ausgeschieden worden ist.

Der Hauptanteil der Millonreaktion dürfte jedenfalls durch nicht verwertetes Tyrosin verursacht sein.

Beim Menschen entspricht die Millon'sche Reaktion im Tagesharn normalerweise 90 bis 120 mg Tyrosin. Auf Zufuhr von 5 g dl-Tyrosin steigt sie auf 500—800 mg an und sinkt erst im

[4]) G. Medes, Biochemical J. **26**, 922 (1932).
[5]) H. A. Krebs, Biochemical J. **29**, 1620 (1935).
[6]) O. Warburg und W. Christian, Biochem. Z. **295**, 261; **296**, 294 (1938).
[7]) K. Felix und K. Zorn, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **258**, 16 (1939).
[8]) G. Medes, loc. cit.

Verlauf von 3—5 Tagen wieder auf den Ausgangswert ab. 10 g dl-Tyrosin bewirken keine wesentlich größere Zunahme als 5 g. Auf l-Tyrosin ist die Steigerung eine geringere und wird der Ausgangswert rascher wieder erreicht. Die Verhältnisse sind also ähnlich wie beim Kaninchen; die l-Form wird leichter abgebaut wie die d-Form. Auch hier gehen von dem dl-Tyrosin etwa 20 Proz. verloren, wenn die gesamte Millon'sche Reaktion gleich Tyrosin gesetzt wird.

Der Anteil der ätherlöslichen Millon-Substanzen macht beim normalen Menschen etwa 10—25 Proz. der gesamten Reaktion aus. Er erhöht sich am ersten Tag nach dl-Tyrosin auf etwa 33 Proz. und hält sich in den Versuchen mit l-Tyrosin innerhalb der normalen Breite. Wieder dürfte die Millon'sche Reaktion vorwiegend durch unverändert ausgeschiedenes Tyrosin verursacht sein.

Der Befund, daß sowohl in den Versuchen an Menschen wie an Kaninchen nach Zufuhr von dl-Tyrosin mehr ätherlösliche Millon-Substanzen ausgeschieden werden als nach Gabe der natürlichen Aminosäure, ist insofern bemerkenswert, als er mit den Ergebnissen der Leber- und Nierenbreiversuche in Einklang steht. Bei diesen wurde nur aus der d-Form p-Oxyphenylbrenztraubensäure quantitativ erhalten. In den Abbauversuchen mit der l-Form konnte sie kaum titriert werden.

Zwei Versuche mit dl-Tyrosin haben wir auch an Patienten mit Ikterus durchgeführt. Sie fielen insofern etwas anders aus, als bei beiden die Maximalwerte nicht am ersten, sondern am zweiten Tag auftraten. Beim zweiten Patienten wurde auch der ätherlösliche Anteil bestimmt. Am Vortag betrug er knapp 25 Proz., am ersten Tag nach der Gabe von dl-Tyrosin 35 Proz. und am zweiten Tag über 50 Proz. der gesamten Farbenreaktion. Wir sind damit beschäftigt festzustellen, ob hier vielleicht eine Störung der Leberfunktion in spezifischer Weise zur Geltung kommt.

Experimenteller Teil.

Die beiden Tyrosinpräparate waren mehrfach umkristallisiert und auf Reinheit und optisches Verhalten geprüft worden.

Für die Ausführung der Millon'schen Reaktion richteten wir uns nach den Vorschriften von G. Medes[9]).

[9]) G. Medes, loc. cit.

In einem Zentrifugenglas von 15 ccm wurden 2,5 ccm Harn mit 2 ccm einer 15 proz. Lösung von $HgSO_4$ in 6 n H_2SO_4 gemischt, eine Stunde stehen gelassen und zentrifugiert. Die überstehende Flüssigkeit wurde quantitativ in ein größeres Zentrifugenglas gegossen (50 ccm) und das erste mit möglichst wenig Wasser nachgespült. Dann wurden 10 ccm 2 n H_2SO_4 zugefügt und das Zentrifugenglas 15 Minuten in ein siedendes Wasserbad gestellt. Nachdem noch einmal 10 ccm 2 n H_2SO_4 zugesetzt waren, wurde 30 Minuten stehen gelassen und, falls die Lösung sich getrübt hatte, wieder zentrifugiert. Dann wurde sie in einen 50 ccm Meßkolben gebracht, 1 ccm einer 2 proz. $NaNO_2$-Lösung einpipettiert, bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt, gemischt und im Stufenphotometer die Intensität der Farbe gemessen.

Dazu haben wir zuerst an bekannten Tyrosinlösungen (0,1 bis 1,0 mg pro ccm, ausgehend von einer 0,100 proz. Lösung in 2 n H_2SO_4), mit denen die Reaktion in der beschriebenen Weise ausgeführt wurde, eine Eichkurve aufgestellt, aus der wir für jede Trommelablesung den entsprechenden Tyrosinwert entnahmen. Wir benützten das Filter S 50 und eine 20 mm Küvette.

Beim Photometrieren kam auf die Gegenseite eine ebenso behandelte, aber nicht mit Nitrit versetzte Harnprobe.

Die Bestimmungen wurden mindestens zweimal ausgeführt. Die Zahlen der nachfolgenden Tabellen sind die Mittelwerte.

In einigen Versuchen wurde vor der Analyse der Harn dreimal je 15 Minuten mit Äther ausgeschüttelt, um die ätherlöslichen Millon-Substanzen, hauptsächlich p-Oxyphenylbrenztraubensäure und vielleicht auch p-Oxyphenylmilchsäure zu entfernen. Der Harn wurde auf dem Wasserbad wieder vom Äther befreit und nach dem gleichen Verfahren weiterbehandelt. Die Differenz zwischen den Werten einer extrahierten und nicht extrahierten Harnprobe gibt die ätherlöslichen Millon-Substanzen.

Vertreibt man den Äther aus dem Extrakt und stellt im Rückstand die Farbenreaktion an, so erhält man bedeutend niedrigere Werte, als der Differenz entspricht. Vielleicht ist ein Teil der ätherlöslichen Stoffe flüchtig. Homogentisinsäure gibt keine rote, sondern eine mehr gelbliche Farbenreaktion.

Alle Farbmessungen haben wir in mg Tyrosin ausgedrückt und auf die Tagesmenge umgerechnet.

Versuche an Kaninchen.

Wir nahmen immer zwei Tiere in den Versuch, die einzeln in Stoffwechselkäfigen, bei dem üblichen Futter, gehalten wurden; der Urin wurde tageweise gesammelt, zur Konservierung mit Toluol überschichtet, und untersucht. Nach einigen Vortagen erhielten sie die angegebenen Mengen Tyrosin mit der Schlundsonde und die Bestimmungen wurden solange fortgesetzt, bis die Millon-Werte wieder die Größe der Vortage erreicht hatten.

Bei beiden Kaninchen wurde am 4. 4. außerdem die Millon'sche Reaktion bestimmt, nachdem der Harn zuerst mit Äther ausgeschüttelt worden war; Kaninchen 1 173,16 und Kaninchen 2 142,8 mg „Tyrosin", mithin entsprachen die ätherlöslichen Anteile 32,76 und 32,2 mg „Tyrosin". Die Rückstände der ätherischen Extrakte selbst gaben Farbwerte von nur 18 und 16 mg Tyrosin. Aus der wässerigen Lösung des Rückstandes des Extraktes von Kaninchen 1 fiel auf Zusatz von 2,4-Dinitrophenylhydrazin ein Hydrazon aus, das bei 140° schmolz (Schmp. des 2,4-Dinitrophenylhydrazons der reinen p-Oxyphenylbrenztraubensäure 159—161°).

Tabelle I (Versuch 1—3).

Datum	Kaninchen 1		Kaninchen 2	
	Harnmenge ccm	Tyrosin mg	Harnmenge ccm	Tyrosin mg
18. 3.	187	70,13	225	73,13
20. 3.	310	62,0	230	46,0
20. 3.	5 g dl-Tyrosin			
21. 3.	160	575,0	166	488,04
22. 3.	75	76,5	162	340,20
23. 3.	110	53,35	165	52,8
24. 3.	140	52,5	220	60,5
25. 3.	115	43,13	140	39,9
28. 3.	2 g dl-Tyrosin			
29. 3.	170	336,6	175	315,0
30. 3.	210	73,5	250	77,5
31. 3.	225	52,88	150	43,5
1. 4.	155	44,18	325	79,63
3. 4.	2 g dl-Tyrosin			
4. 4.	78	205,92	70	175,0
5. 4.	120	67,20	277	124,65
6. 4.	58	36,83	162	46,98
7. 4.	50	33,75	200	67,0

Tabelle II (Versuch 4).

Datum	Kaninchen 3		Kaninchen 4	
	Harnmenge ccm	Tyrosin mg	Harnmenge ccm	Tyrosin mg
15. 4.	125	43,75	60	27,90
16. 4.	115	43,13	—	—
17. 4.	2 g l-Tyrosin		2 g dl-Tyrosin	
18. 4.	50	53,00	220	343,20
	davon ätherlöslich	12,0		
19. 4.	40	45,6	135	47,93
20. 4.	40	25,00	90	36,00
21. 4.	85	36,31	—	—

Tabelle III (Versuch 5—7).

Datum	Kaninchen 5		Kaninchen 6	
	Harnmenge ccm	Gesamt-Tyrosin mg	Harnmenge ccm	Gesamt-Tyrosin mg
22. 4.	118	41,30	52	23,40
	2 g l-Tyrosin		2 g dl-Tyrosin	
23. 4.	425	63,75	115	354,20
	davon ätherlöslich	8,5	davon ätherlöslich	20,7
24. 4.	320	48,0	230	186,30
25. 4.	345	56,93	45	22,28
26. 4.	135	37,48	55	24,75
	2 g dl-Tyrosin		2 g dl-Tyrosin	
27. 4.	300	342,00	70	280,00
29. 4.	450	72,00	63	31,19
3. 5.	180	42,00	38	30,40
			davon ätherlöslich	9,12
	2 g dl-Tyrosin		2 g l-Tyrosin	
4. 5.	110	224,4	96	57,6
	davon ätherlöslich	37,4	davon ätherlöslich	25,44

Die ätherlöslichen Anteile wurden wieder aus der Differenz der Millon-Reaktion vor und nach der Extraktion ermittelt.

Versuche am Menschen[10]).

Tabelle IV (Versuch 1—3).

Datum	Gouscharek		Fraaz	
	Tagesmenge ccm	Tyrosin mg	Tagesmenge ccm	Tyrosin mg
12. 4.	570	91,20	950	118,75
12. 4.	10 g dl-Tyrosin		10 g dl-Tyrosin	
13. 4.	—	—	750	645,00
14. 4.	770	673,75	1100	500,50
15. 4.	620	279,00	940	399,50
17. 4.	2004	340,68	1340	201,00

[10]) Es handelte sich hier um Patienten der Station von Dozent Dr. med. habil. Hildebrandt, Oberarzt der hiesigen Medizinischen Klinik, dem wir auch an dieser Stelle für sein liebenswürdiges Entgegenkommen danken möchten.

Fortsetzung Tabelle IV (Versuch 1—3).

Datum	Gouscharek Tagesmenge ccm	Gouscharek Tyrosin mg	Fraaz Tagesmenge ccm	Fraaz Tyrosin mg
	5 g dl-Tyrosin		5 g dl-Tyrosin	
18. 4.	1200	792,00	1000	190,00
	davon ätherlöslich	240,00	davon ätherlöslich	15,00
19. 4.	1400	448,00	925	148,00
20. 4.	1600	272,00	750	135,00
21. 4.	1200	252,00	730	102,20
22. 4.	940	112,80	865	138,40
23. 4.	1030	169,95	840	159,60
	5 g l-Tyrosin		5 g dl-Tyrosin	
24. 4.	1800	207,00	875	490,00
25. 4.	1650	181,50	700	248,50
26. 4.	1615	193,80	730	124,10

Tabelle V (Versuch 5).

Datum	Seubert (Ikterus) Harnmenge ccm	Tyrosin mg
25. 4.	1000	125,00
26. 4.	5 g dl-Tyrosin	
27. 4.	1900	389,50
28. 4.	1700	510,00
29. 4.	1700	289,00
	Schweizer (Ikterus) (Versuch 6)	
2. 5.	720	162,00
	davon ätherlöslich	39,6
	5 g dl-Tyrosin	
3. 5.	1500	277,5
	davon ätherlöslich	105,0
4. 5.	1375	446,88
	davon ätherlöslich	254,38

Zusammenfassung.

Es werden einige Versuche an Kaninchen und Menschen über die Millon'sche Reaktion des Harns mitgeteilt. Ihre Intensität steigt an, wenn Tyrosin zugeführt wird, und zwar erheblich mehr nach dl-Tyrosin als nach l-Tyrosin. Ein Teil der „Millon-Substanzen" ist in Äther löslich, der ebenfalls nach der razemisierten stärker zunimmt als der nach der natürlichen Aminosäure.

Aus dem Bakteriologisch-Serologischen Laboratorium Essen, Städtische Krankenanstalten, Robert-Koch-Haus (Direktor: Dr. Hohn).

Die Kolloidreaktionen in der Liquordiagnostik.

Von Werner Herrmann (Essen). (Eingegangen am 4. Juli 1939)

Die in der medizinischen Liquordiagnostik gebräuchlichen Kolloidreaktionen beruhen meist auf der Ausfällung eines Hydrosols durch die krankhaft veränderte Rückenmarksflüssigkeit. Kolloide sind oft sehr empfindlich gegen kleinste Mengen ausfällender Substanzen, so daß sie sich in hervorragendem Maße zum Nachweis pathologischer Liquorveränderungen, die am häufigsten auf der Vermehrung und Verschiebung der verschiedenen Eiweißanteile beruhen, eignen. Wegen ihrer hohen Empfindlichkeit werden die Kolloidreaktionen daher in weitgehendem Maße zur Erkennung der mit anderen Methoden nicht mehr nachweisbaren Liquorveränderungen herangezogen.

Je größer die Empfindlichkeit des Sols ist, um so besser wird es auch geringfügige Abweichungen vom Normalzustand des Liquors anzeigen. Es muß daher das Ziel sein, hochempfindliche, für die Diagnostik geeignete Sole zu bereiten. Dem steht wieder vielfach eine gewisse Empfindlichkeit gegenüber unspezifischen Verunreinigungen chemischer Art von außen her entgegen, sowie die geringe Haltbarkeit des Reagens, und nicht zuletzt die Schwierigkeit der gleichmäßigen Herstellung des Sols.

Das am häufigsten in der Medizin gebrauchte kolloide Reagens ist das Goldsol. Gewöhnlich wird Goldchlorid als Ausgangssubstanz entweder nach Lange (1) mit Formol oder nach Eicke (2) mit Traubenzucker reduziert, und zwar in der Siedehitze. Die Herstellung eines gleichmäßigen und für die Liquordiagnostik geeigneten Goldsols hängt hierbei von verschiedenen, bisher vielfach unkontrollierbaren äußeren Umständen ab, so daß gewöhnlich nur ein Teil der Herstellungschargen brauchbar ist. In zahlreichen Veröffentlichungen ist über diesen Mißstand bewegte Klage geführt worden. Selbst bei peinlich genau eingehaltener Vorschrift über die Herstellungstechnik gelingt häufig genug nach der Methode von Lange oder Eicke z. B. von zwei mit den gleichen Zutaten und zur gleichen Zeit bereiteten Chargen die eine gut, die andere überhaupt nicht.

Aus diesem Grunde ist vielfach das Goldsol leider durch das zwar weniger empfindliche, aber leichter herzustellende Mastixsol verdrängt worden.

Vor einigen Jahren berichtete ich (3) über die Nachprüfung eines von Fowweather für diagnostische Zwecke angegebenen Goldsols, das sich bei unserem großen Liquormaterial sehr gut bewährte. Dieses Goldsol hat folgende Vorzüge: 1. es ist leicht herzustellen; 2. die Bereitung absolut gleichmäßiger Chargen gelingt mit großer Sicherheit; 3. pathologischen Bestandteilen des Liquors gegenüber ist es empfindlicher als die anderen Goldsole, trotzdem aber recht unempfindlich gegen äußere unerwünschte Einflüsse.

Da die Herstellungsweise von der bisher üblichen erheblich abweicht, sei sie hier nochmals etwas eingehender beschrieben. Ausgangsmaterial ist das Doppelsalz Goldkaliumbromid, dessen Herstellung aus Goldbromid und Kaliumbromid ich 1935 (3) veröffentlicht habe. Das Goldkaliumbromid wird in 15proz. Lösung verwendet, die unbegrenzt haltbar ist. Der Arbeitsgang ist weiter folgender:

1. In eine größere Flasche aus Jenaer Glas wird Wasser so hineindestilliert, daß das destillierte Wasser heiß aus dem Destillierapparat fließt. Die Kühlung muß also entsprechend langsam arbeiten.

2. Das destillierte Wasser wird nach einer nachher zu schildernden Abhängigkeit von der zur Zeit herrschenden Lichthelligkeit auf eine bestimmte Temperatur abgekühlt und dann in der Menge von 1 Liter in eine weiße Flasche aus Jenaer Glas mit Glasstopfen eingefüllt.

3. 1 ccm der 15proz. Goldkaliumbromidlösung wird mit 14 ccm des frischen destillierten Wassers im Reagensglas verdünnt und zu dem Liter destillierten abgekühlten Wasser gegeben.

4. 1 g Kaliumoxalat wird in 100 ccm frisch destilliertem Wasser aufgelöst. Hiervon kommen 10 ccm zu dem Liter aqu. dest.

5. Die jetzt intensiv gelb aussehende Flüssigkeit wird nun in geschlossener Flasche dem Tageslicht ausgesetzt, wie es weiter unten beschrieben ist, und ruhig hingestellt.

6. Bei richtiger Bereitung der Lösungen und richtiger Belichtung hellt sich die Flüssigkeit allmählich auf, bis sie binnen 12—15 Minuten ganz wasserklar ist. Dann treten unter der Belichtung mitten in der Flüssigkeit feine rote Wölkchen auf, die sich ständig vergrößern. Allmählich, innerhalb von weiteren 4—5 Minuten, ist die ganze Flüssigkeit gleichmäßig rubinrot geworden. Jetzt erst schwenkt man vorsichtig durch. In der Durchsicht ist das nunmehr fertige Goldsol dunkelrot und klar; in der Aufsicht sieht man eine leichte rauchige Trübung.

Die Schnelligkeit der Reduktion ist abhängig von der Wassertemperatur und der Helligkeit des Tageslichtes. Je schneller die Reduktion, um so feiner dispers wird das Goldsol, um so geringer ist aber auch seine Empfindlichkeit gegenüber der Verschiebung der Eiweißquoten im pathologisch veränderten Liquor. Je langsamer die Reduktion, um so gröber die Dispersität des Goldes, um so labiler aber auch das Sol gegenüber äußeren Einflüssen. Bei zu langsamer Reduktion bilden sich so große Goldteilchen, daß sie eine in der Durchsicht bläuliche, in der Aufsicht lehmgelbe Trübung ergeben; das Gold hat dabei die Neigung, sich spontan in kurzer Zeit zu Boden zu setzen. Weder zu harte (feindisperse) noch zu rauchige Goldsole sind zu diagnostischen Zwecken brauchbar. Das Optimum der Reduktion ist nur nach folgendem Modus zu erreichen.

Wassertemperatur und Lichthelligkeit stehen ihrerseits in bestimmter Abhängigkeit voneinander. Je höher die Wassertemperatur bei gleicher Helligkeit des einwirkenden Lichtes, um so schneller ist die Reduktion. Das gleiche gilt für steigende Lichthelligkeit bei gleichbleibender Wassertemperatur. Man muß demnach die Wassertemperatur auf die Lichthelligkeit abstimmen, was in bestimmten Grenzen leicht möglich ist. Um die gewünschte optimale Dispersität des Goldsols zu erzielen, muß die Gesamtzeit der Reduktion zwischen 15 und 25 Minuten liegen.

Wir messen dazu die Lichthelligkeit dort, wo man die Belichtung der Goldsolflasche vornehmen will, mit einem photoelektrischen Belichtungsmesser, wie er in der Lichtbildnerei üblich ist. Wir arbeiten seit Jahren mit dem „Metrophot", wobei die Einstellung auf Blende 9 und 20—23 Scheinergrade (= etwa 13/10 DIN) ständig festgehalten wird. Man richtet dabei den Belichtungsmesser auf ein mit weißem Fließpapier bedecktes Fußbänkchen, auf das die Goldsolflasche gestellt werden soll, und liest den Ausschlag des Zeigers ab. Der Nenner der auf der Skala aufgezeichneten Sekundenbruchteile ist der Helligkeitsgrad, nach der sich nun die Temperatur des frisch destillierten Wassers richten muß. Aus der Erfahrung hat sich die Tabelle I ergeben.

Tabelle I.

Helligkeitsgrad	Wassertemperatur
3—5	39—35°
5—7	35—30°
7—9	30—25°
9—11	25—20°
über 11	20°

Ist der Helligkeitsgrad unter 3 (= $^1/_3$ Sek. auf der Skala des Belichtungsmessers), muß man einen helleren Ort zur Belichtung wählen; ist er über 11 (= $^1/_{11}$ Sek. auf der Skala), stellt man das Bänkchen an einen dunkleren Platz. Direktes Sonnenlicht ist zu vermeiden. Gut geeignet ist aber ein direkt besonntes Fenster mit Milchglasscheiben, die das Licht stark zerstreuen. Künstliche Lichtquellen reichen im allgemeinen zur Belichtung nicht aus; man wartet bei sehr dunklem und trübem Wetter lieber einen helleren Tag ab. Das Goldsol wird nach Bereitung dunkel aufbewahrt.

Die Technik beim Ansetzen und Ablesen der Liquorreaktion ist die gleiche wie bei den anderen Goldsolarten. Doch verläuft die Ausfällung des Goldes durch pathologische Liquores bei dem Goldsol nach Fowweather außerordentlich rasch, und die sogenannten „Kurven" zeichnen sich bereits unmittelbar nach dem Zugeben des Goldsols zur Liquorverdünnung qualitativ ab, so daß man sich unter Umständen in seinen weiteren Untersuchungen nach dem primären, wenn auch noch nicht maximalen Ausschag richten kann. Um das zu erläutern, so kam es schon mehrere Male vor, daß wir einen Liquor zur Untersuchung auf Lues erhielten. Die nach dem Zentrifugieren angesetzte Goldsolreaktion zeigte aber sofort, daß eine luetische Erkrankung kaum in Frage kommen könnte, sondern nach der sich bildenden Kurve konnte es sich eher um eine tuberkulöse Meningitis handeln; die Untersuchung des Sedimentes ergab dann auch in der Tat vereinzelte Tuberkelbazillen, die durch das Kulturverfahren dann noch bestätigt wurden. Die primäre Ausflockung nimmt an Stärke bis zu 12 Stunden weiter zu. Die endgültige Ablesung erfolgt nach 22 Stunden.

Wir arbeiten seit rund 7 Jahren mit diesem auf photochemischem Wege hergestellten englischen Goldsol. Die Technik der Herstellung ist, wenn man einmal eingearbeitet ist, sehr einfach. Da wir pro Jahr etwa 50 Liter Goldsol verbrauchen, haben wir somit bisher über 350 Liter hergestellt. Bei der Goldsolbereitung haben wir kaum jemals einen Versager zu verzeichnen gehabt; eine Charge fiel wie die andere aus, so daß sich der Vorteil vergleichbarer Goldsolkurven auch über längere Beobachtungszeiten ergibt, eine Möglichkeit, die bei anderen Goldsolarten wegen des vom Zufall abhängigen Ausfalls der einzelnen Herstellungschargen nicht gegeben ist.

Als Verdünnungsflüssigkeit wird bei der Goldsolreaktion 0,4proz. Kochsalzlösung benutzt. Diese geringe Elektrolytkonzentration bewirkt an sich noch keine Ausfällung des Goldsols, auch nicht des Fowweather'schen. Erst von 0,7 bis 0,8 Proz. Kochsalz an sieht man einen leichten Umschlag des roten Goldsols nach bläulich als Zeichen der beginnenden Vergröberung der Goldteilchen; eine Ausflockung des Goldes findet hierbei allerdings noch nicht statt. Trotz dieser normalen Empfindlichkeit gegenüber Kochsalz besitzt das Fowweather'sche Goldsol eine im Vergleich zu den anderen Goldsolarten stark gesteigerte Empfindlichkeit gegenüber den unter pathologischen Verhältnissen im Liquor vermehrten Eiweißbestandteilen. Es sei an dieser Stelle daran erinnert, daß die Ausfällung des kolloiden Goldes sich summiert aus der an sich unterschwelligen Kochsalzeinwirkung der Verdünnungsflüssigkeit und dem von den Eiweißkörpern des Liquors bewirkten Entladungsvorgang der gleichsinnig aufgeladenen Goldteilchen. Auch letzterer kann an sich unterschwellig sein, so zum Beispiel, wenn man als Verdünnungsflüssigkeit nur 0,2proz. Kochsalzlösung oder gar destilliertes Wasser nimmt, wobei man dann auch bei pathologischen Liquors mitunter keine Ausschläge bekommt. Erst das Zusammenwirken beider Vorgänge ergibt die mehr oder minder ausgeprägten Ausschläge, die „Kurven".

Das Goldsol nach Fowweather spricht bedeutend intensiver auf die Verschiebung der Eiweißquoten im pathologisch veränderten Liquor an als die anderen Goldsolarten, wie uns früher angestellte Versuche zeigten. Dementsprechend sehen wir bei dessen Anwendung positive Ausschläge nicht nur bei der Syphilis des Zentralnervensystems, dem diagnostischen Hauptgebiet der Kolloidreaktionen, sondern auch bei nichtluetischen Erkrankungen, wie Meningitis tuberculosa, multiple Sklerose, Tumoren usw. Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß die luetischen Liquors außer durch die Goldsolkurve noch gekennzeichnet sind durch den positiven Ausfall der Wassermann'schen Reaktion und der Meinicke'schen Klärungsreaktion. Dazu kommt weiter dann der serologische Befund im Blut der Erkrankten. Aus dem Zusammenklang all dieser Reaktionen ergibt sich so das Bild, welches man

sich von der luetischen Erkrankung des Patienten zu machen berechtigt ist. In Anbetracht der durch gleichmäßige Herstellung verbürgten gleichmäßigen Empfindlichkeit des Fowweatherschen Goldsols sind auch feinere Ausschläge diagnostisch verwertbar, die sonst vielleicht als „unspezifisch" unberücksichtigt bleiben, sofern sie mit weniger empfindlichem Goldsol überhaupt herauskommen.

Trotz der gesteigerten Empfindlichkeit des Goldsols nach Fowweather gibt es immer wieder Krankheitsfälle, bei denen sich im Liquor keine pathologischen Veränderungen nachweisen lassen, obwohl sie nach dem klinischen Befund vorhanden sein müssen. Offenbar zeigt das Goldsol doch noch nicht alle vorhandenen Abweichungen von der Norm an, soweit das überhaupt auf kolloidchemischem Wege möglich ist.

Es bedeutete daher einen großen Fortschritt, als Riebeling (4) eine neue Kolloidreaktion herausbrachte, bei der wieder auf das ursprüngliche, von Zsigmondy angegebene Prinzip der Goldsolreaktion zurückgegriffen wird, nämlich den Schutz eines Kolloids durch den Liquor gegenüber einem an sich kolloidfällenden Elektrolyten (Salz oder Säure).

Riebeling verdünnt den Liquor mit n/500 Salzsäure und gibt als kolloides Reagens Collargol 1:10000 zu. Die technische Ausführung der Collargolreaktion ist einfach. Der Liquor wird mit n/500 Salzsäure, die täglich frisch aus n/10 Salzsäure hergestellt wird, im Verhältnis 1:5 bis 1:2500 in einer Titerreihe verdünnt; zugegeben wird pro Röhrchen 1 ccm Collargollösung 1:10000, die täglich frisch aus einer Collargol-Stammlösung 1:1000 aqu. dest. bereitet werden muß.

Die n/500 Salzsäure fällt Collargol vollkommen aus, wenn kein Schutzkolloid vorhanden ist. Der normale Liquor enthält solche Schutzkolloide in geringer Menge; die ersten 2—3 Röhrchen der Reihe, also in einer Liquorverdünnung von 1:5 bis 1:15, bleiben demnach geschützt, während die folgenden Röhrchen bis zum Schluß der Reihe binnen 12 Stunden klar sedimentieren. Alle Abweichungen von dieser „Normalkurve" bedeuten pathologische Veränderungen des Liquors, wobei sehr verschiedenartige Kurventypen auftreten können, aus denen sich nach Riebeling auch Rückschlüsse auf den Krankheitszustand ableiten lassen.

Ich will hier weder auf die theoretischen Grundlagen dieser Reaktion noch auf Einzelheiten in der Bewertung eingehen; es sei dieserhalb auf die Ausführungen von Riebeling (4) und Huffmann (5) verwiesen. Nur eines sei hervorgehoben: Bei der Goldsolreaktion wirken die im pathologisch veränderten Liquor auftretenden Eiweißkörper vornehmlich als das Goldkolloid fällende Substanzen, also ähnlich wie Elektrolyte; bei der Silbersolreaktion nach Riebeling hingegen wirken die gleichen Eiweißkörper als Schutzkolloid gegenüber einem das Silbersol fällenden Elektrolyten (Salzsäure).

Es ist demnach anzunehmen, daß beide Reaktionen, deren Wirkungsweisen einander gerade entgegengesetzt sind, in manchen Fällen verschiedene Ergebnisse zeitigen werden, wenn beide auch im großen und ganzen dazu dienen, die Vermehrung krankhafter Stoffe im Liquor anzuzeigen. Die in der Riebeling'schen Collargolreaktion verkörperte Arbeitsweise, die Salzsäurekonzentration so einzustellen, daß sie eben noch das kolloide Silber völlig auszuflocken vermag, daß anderseits aber schon geringste Mengen von Schutzkolloid diese Ausflockung verhindern, ließ gegenüber dem umgekehrten Reaktionsprinzip eine noch größere Ausbeute der Resultate an Zahl und Differenziertheit erwarten.

In unserem Institut wurde seit 1. 10. 1938 die Riebeling'sche Collargolreaktion neben der Goldsolreaktion nach Fowweather, die wir als die bisher empfindlichste aller Goldsolreaktionen ansehen müssen, bei allen zur Untersuchung eingeschickten Liquors mitangesetzt.

Insgesamt sind bis Anfang Juni 1939 rund 900 Liquors vergleichend untersucht worden. Darunter befanden sich 308 mit von uns nachgewiesenen pathologischen Veränderungen. Vorweggenommen sei, daß in allen diesen Fällen nach Rücksprache mit der Klinik auch Zeichen einer organischen Erkrankung des Zentralnervensystems bestanden. Es ist für die Wertung der Brauchbarkeit der beiden Kolloidreaktionen zweckmäßig, zwischen luetischen und nichtluetischen Krankheiten zu unterscheiden; letztere umfassen eine Fülle verschiedenartigster Erkrankungen, wie eitrige und tuberkulöse Meningitis, Tumoren des Gehirns und Rückenmarks, multiple Sklerose, spinale Kinderlähmung, Polyneuritis und viele andere.

Tabelle II gibt Aufschluß über den Anteil der beiden Kolloidreaktionen an den 308 positiven, klinisch bestätigten Liquorbefunden.

Aus der Tabelle II geht hervor, daß das Goldsol von den Luesfällen mehr, nämlich 63 von

Tabelle II.

	Lues	Nicht-Lues	Zusammen
Beide Reaktionen übereinstimmend positiv . .	57	111	168
Goldsol positiv, Silber negativ	6	8	14
Goldsol negativ, Silber positiv	3	123	126
Insgesamt	66	242	308

66 Fällen, erfaßt hat als das Collargol, welches nur in 60 Fällen positiv reagierte. Bei den nichtluetischen Erkankungen des Zentralnervensystems erwies sich dagegen die Silbersolreaktion als die bei weitem überlegene: von den 242 positiven Fällen hat sie 234 herausgebracht, während das Goldsol nur 119 erfaßte. Bei Nicht-Lues-Fällen bedeutet somit die neue Collargolreaktion nach Riebeling eine sehr zu begrüßende Bereicherung der diagnostischen Methoden.

Beide Reaktionen haben ihr besonderes Erfassungsgebiet, auf dem sie Optimales leisten, das Goldsol bei der Lues, das Collargol bei nichtluetischen Erkrankungen. Aus diesem Grunde ist es zweckmäßig, sie beide nebeneinander anzuwenden, wie wir es jetzt regelmäßig tun. Worauf die Unterschiede beruhen, ist vorerst nicht zu sagen; es wird Aufgabe eingehender und spezialisierter kolloidchemischer Untersuchungen sein, Einblick in den feineren Mechanismus dieser interessanten Reaktionen zu gewinnen. Trotz der großen Ausbeute an positiven Resultaten, die man bei gleichzeitigem Ansetzen beider Reaktionen erzielt, gibt es immer noch Krankheitsfälle, bei denen trotz sicheren Vorliegens organischer Veränderungen im Zentralnervensystem, die sich auch auf den Liquor auswirken müßten, keine der bisher bekannten Kolloidreaktionen anspricht. Die Empfindlichkeit der Kolloidreaktionen für die Liquordiagnostik ist demnach zweifellos noch steigerungsfähig; anderseits darf sie aber nicht bis an die Grenze der Unspezifität getrieben werden.

Die Kolloidreaktionen sind heute zum unentbehrlichen Rüstzeug in der Erkennung von Erkrankungen des Zentralnervensystems geworden. Da sie noch weiter ausbaufähig sind, wird eine engere Zusammenarbeit zwischen der Medizin und der Kolloidchemie auf diesem wichtigen Gebiet sehr nützlich sein.

Zusammenfassung.

1. Die Herstellung des auf photochemischem Wege bereiteten Goldsols nach Fowweather wird kurz geschildert.

2. Dieses Goldsol hat gegenüber den Goldsolen nach Lange und Eicke den Vorteil leichterer und gleichmäßigerer Herstellbarkeit, sowie größerer Empfindlichkeit gegenüber pathologischen Eiweißkörpern im Liquor.

3. Die neue Collargolreaktion nach Riebeling ist eine wertvolle Bereicherung der kolloidchemischen Untersuchungsmethoden; ihre Technik wird kurz beschrieben.

4. Goldsol- und Collargolreaktion beruhen auf verschiedener kolloidchemischer Grundlage. Sie zeigen daher in bestimmten Fällen auch verschiedene pathologische Stoffe im Liquor an.

5. Zur Erfassung möglichst aller krankhaften Liquorveränderungen ist es notwendig, beide Reaktionen nebeneinander anzusetzen.

Literatur.

1. Lange, Berl. klin. Wschr. **1912**, 667 und 897.
2. Eicke, Münch. med. Wschr. **1913**, 2713.
3. Herrmann, Z. Immun.forschg **84**, 279 (1935).
4. Riebeling, Klin. Wschr. **1938**, 501.
5. Huffmann, Arch. Psych. **109**, 31 (1938).

Aus dem Senckenbergischen Pathologischen Institut der Universität Frankfurt a. Main.

Über die Ätiologie der Geschwulstbildung und das Wesen der Malignität.

Von B. Fischer-Wasels (Frankfurt a. M.). (Eingegangen am 25. August 1939)

Die Frage nach den Ursachen der Bildung von Geschwülsten, insbesondere von bösartigen Geschwülsten, wird in sehr verschiedener Weise beantwortet. Es hängt das damit zusammen, daß unter Ursache, Ätiologie, Pathogenese der Geschwulstbildung von den verschiedenen Autoren sehr verschiedene Dinge verstanden werden. Will man ein tieferes Verständnis für den Faktorenkomplex der Geschwulstursachen gewinnen, so ist es notwendig, sich zunächst über den Begriff der Ursache vollkommene Klarheit zu verschaffen. Ich habe bereits vor vielen Jahren zeigen können, daß hier eine ganz klare Begriffsbestimmung möglich ist, und diese lautet:

Ursache eines Geschehens im naturwissenschaftlichen Sinne wie im allgemeinen Sprachgebrauch ist derjenige zu seinem Zustandekommen notwendige Faktor oder Faktorenkomplex, der entweder

a) für unser Verständnis (theoretische Erklärung),

b) oder für unser Handeln (praktische Erklärung)

der wichtigste ist[1]).

Wilhelm Roux, der Begründer der Entwicklungsmechanik, hat mit vollem Recht die verschiedenen, an einem Geschehen beteiligten Bedingungen in spezifische oder wesentliche Vorbedingungen und in unwesentliche Faktoren geschieden. Diese Unterscheidungen erhalten ihren vollen Wert, sobald der Ursachenbegriff selbst als subjektiver Beziehungsbegriff klar definiert ist. Bei jeder Frage nach der Ursache eines Geschehens ist die Fragestellung und die subjektive Anschauung des Fragenden ausschlaggebend.

Die Gesamtheit der zum Zustandekommen eines Naturgeschehens notwendigen Bedingungen läßt sich also scheiden in

1. Faktoren, die zwar notwendig, aber in hohem Grade variabel sind, ohne die Art, das Spezifische des Geschehens wesentlich zu beeinflussen, gleich unwesentliche Bedingungen,

2. Faktoren, die zwar notwendig sind, aber nicht die Art des Geschehens bestimmen, gleich wesentliche Bedingungen (Realisationsfaktoren nach Roux),

3. Faktoren, die nicht nur notwendig sind, sondern auch die Art des Geschehens bestimmen, gleich spezifische Bedingungen (Determinationsfaktoren nach Roux).

Je nach der spezifischen Fragestellung kann für die theoretische Erkenntnis jeder Realisationsfaktor und vor allem jeder Determinationsfaktor als Ursache eines Geschehens auftreten, noch mehr natürlich für unser praktisches Handeln.

Wenn wir diese Begriffsbestimmungen auf die Frage nach der Ursache der Geschwulstbildung zur Anwendung bringen, so müssen wir natürlich streng scheiden zwischen Ätiologie und Pathogenese. Wir dürfen heute sagen, daß für einen ziemlich großen Teil von Geschwulstbildungen die Ätiologie bereits aufgeklärt ist, d. h. jene Bedingungen bekannt sind, unter denen es zur Geschwulstbildung, auch zur bösartigen Geschwulstbildung kommt. Wir wissen z. B. bei den experimentell erzeugbaren bösartigen Geschwülsten, welche Faktoren hier maßgebend für die Erzeugung einer solchen Geschwulst sind. Die Ätiologie ist auch klar beim Spiropterakarzinom des Rattenmagens oder beim Bilharziakarzinom der Harnblase, beim Harnblasenkrebs der Anilinarbeiter oder dem Chromatkrebs der Lunge. Im wesentlichen unklar ist dagegen auch in diesem Falle die Pathogenese. Wir wissen nicht, wieso in einem Organismus, der jahrelang einer Chromatschädigung ausgesetzt war, nun diese Chromatschädigung zur Bildung eines Lungenkrebses führt. Bei der Karzinomentwicklung in einer seit Jahren bestehenden Narbe nach einer Verbrennung können wir zwar nachweisen, daß die chronische und häufig gestörte Regeneration des Epidermisepithels schließlich zur Entgleisung des Regenerats, zur Krebsbildung führt —, aber was nun hier das Wesentliche für die Entstehung der bösartigen Geschwulst ist und was sich in den Zellen ändert, darüber können wir noch nichts Sicheres aussagen.

Nachdem in der Wissenschaft sich immer mehr die Überzeugung durchgesetzt hat, daß wir es bei der Bildung einer Geschwulst im wesent-

[1]) Vgl. meine Mitteilungen über den Begriff der Kausalität, Frankf. Z. f. Path. **12**, 369 (1913) und Der Begriff der Krankheitsursache, Münch. med. Wschr. **1919**, Nr. 35, S. 985 und **1920**, Nr. 3, J. 74, ebenso im Handbuch der ärztl. Begutachtung von Liniger, Weichbrodt und Fischer **1**, 325 (Leipzig 1931).

lichen nicht mit einer Frage der Infektion zu tun haben, sondern mit einem allgemeinen biologischen Problem, und nachdem ziemlich allgemein anerkannt ist, daß dieses allgemeinbiologische Problem darin besteht, daß aus eigenen Körperzellen eine neue Zellrasse entsteht, die den Grundgesetzen des Organismus nicht mehr unterstellt ist und sich in ihren wesentlichen Lebensäußerungen ungefähr wie ein Parasit verhält, hat man eifrig nach den Ursachen dieser Zellumwandlung gesucht. Gerade dieses Wachstum der Geschwulstzellen, das ohne jede Rücksicht auf die Interessen des Gesamtorganismus in jedem Falle von echter Geschwulstbildung erfolgt, hat immer wieder zu der Hypothese geführt, daß hier eine besondere Grundlage für das Verhalten vorliegen müsse. Obwohl wir ja zahlreiche, sehr verschiedene Geschwulstarten im Körper auftreten sehen, stimmen sie doch alle in der einen Eigenschaft überein, daß sich diese Zellen den Grundgesetzen des organischen und regenerativen Wachstums, den Grundgesetzen des Stoffwechsels des Organismus nicht mehr unterordnen. Obwohl dieses Gesetz auch für die gutartigen Geschwülste Geltung hat, ist doch in dieser besonderen Eigenschaft auch das Wesen der Malignität enthalten. Über diese Ursache der Malignität sind schon viele Hypothesen bis heute aufgestellt worden, aber bisher konnte noch keine dieser Hypothesen sich allgemeine wissenschaftliche Anerkennung erwerben.

Es sei im folgenden gestattet, die wesentlichsten Hypothesen, die über das Wesen der Malignität bisher aufgestellt wurden, kurz zu besprechen (ohne auf Vollständigkeit der in der Literatur erschienenen gelegentlichen Mitteilungen dieser Art Anspruch machen zu wollen).

I. Die tatsächlichen Beobachtungen der morphologischen Unregelmäßigkeit der Kernbildung und der Mitosen der bösartigen Geschwulstzellen hat immer wieder den Gedanken nahegelegt, daß hierin die Spezifität der Krebszellen, das Wesen der Malignität begründet sein müsse. Aber alle die umfangreichen und zahllosen Bemühungen, eine irgendwie spezifische, für die Geschwulstbildung charakteristische Veränderung der Zellkerne oder Kernschleifen aufzufinden, ist bisher vergeblich gewesen. Alle pathologischen Chromatinformen, die wir in Geschwulstzellkernen auftreten sehen, kommen auch bei anderen pathologischen Prozessen vor, ohne daß damit eine Malignität verbunden sein muß.

II. Auch die Theorie, daß sich eine typische Geschwulstzelle dadurch bilde, daß eine abnorme Zellbefruchtung zweier Zellen stattfinde, hat sich keine Anerkennung erringen können. Ebenso die Behauptung, daß charakteristisch für die bösartige Geschwulstzelle eine gegenüber der normalen Gewebsform nachzuweisende Verdoppelung des Kernvolumens vorliege, hat sich nicht durchsetzen können.

Albert Fischer[2]) hat nachgewiesen, daß in der Gewebskultur eines bösartigen Tumors zehnmal soviel Mitosen auftreten als in der Kultur des entsprechenden Normalgewebes. Er schließt aus seinen Beobachtungen, daß das bösartige Wachstum denselben Gesetzen unterliegt, die die normale Regeneration beherrschen, daß aber hier immer eine große Hinfälligkeit der Tumorzellen vorliegt und diese Zellen selbst die Veranlassung ihrer Selbstzerstörung sind. Ein abnormer Chromosomenbestand könnte die Erklärung für dieses abnorme Verhalten der Geschwulstzellen abgeben, und in Karzinomen sind wiederholt polyploide Werte der Chromosomen nachgewiesen worden. Den einmal erworbenen abnormen Chromosomenbestand halten aber die Krebszellen mit derselben Zähigkeit fest wie das normale Gewebe. Aber es sind auch einwandfreie Karzinome aufgefunden worden, die einen durchaus normalen Chromosomenbestand hatten [J. Belling[3]), G. Politzer[4])].

Vor wenigen Jahren hat W. Ehrich[5]) mit seinen Schülern den Beweis antreten wollen, daß bei den bösartigen Geschwülsten stets die Kerngröße ein polymeres (zweifaches oder vierfaches) der Größe des Muttergewebes darstelle. Er glaubt deshalb die Entstehung des Krebses darauf zurückführen zu können, daß sich eine polymere somatische Zelle mitotisch teilt, und alle bösartigen Tumoren weisen nach seinen Untersuchungen doppelte oder vierfache Kerngröße auf. Auch K. A. Heiberg[6]) bestätigt die Vergrößerung der Zellen im Karzinom, hält aber nicht die Volumenzunahme, sondern erst das Auftreten tetraploider Mitosen für charakteristisch für Krebs. Diese Theorie hat bis heute noch keine Anerkennung gefunden [siehe E. Hval[7]), Eckert und Cooper[8]), Schairer[9])]. Die Geschwülste ver-

[2]) Albert Fischer, Le Cancer **12**, 160 (1935); Verh. 1. internat. Kongr. Krebs **1** (1933).
[3]) John Belling, J. Amer. med. Ass. **88** (1927).
[4]) G. Politzer, Wien. klin. Wschr. **1935** II, 1055.
[5]) W. Ehrich, Z. Krebsforschg **44**, 308 (1936).
[6]) K. A. Heiberg, Acta cancrol. Budapest **1**, 215 (1935). Weiteres über Geschwülste (Leipzig 1938)
[7]) E. Hval, Med. Rev. **55**, 226 (1938).
[8]) Eckert und Cooper, Arch. of Path. **24**, 476 (1937).
[9]) Schairer, 28. Tgg. Dtsch. Path. Ges. Gießen **1935**; Zbl. Path. **63**; Erg. H. 109 (1935); Z. Krebsforschg. **45**, 279 (1937).

halten sich also in bezug auf die Kernvergrößerung verschieden, und ganz offenbar kann das Wesen der Malignität durch diese Kernvergrößerungen nicht erklärt werden. Häufig ist es auch nicht möglich, mit Sicherheit das dem Geschwulstgewebe entsprechende normale Gewebe festzustellen und den Nachweis einer Kernvergrößerung zu erbringen.

III. Nach MacCarty[10]) ist am frischen Material die Krebszelle morphologisch als solche zu erkennen, und zwar ist typisch die relative Größe des Nukleolus. Fast in jedem Organ ist nach diesen Untersuchungen das Kernkörperchen etwa doppelt so groß, wenn es sich um eine bösartige Geschwulst handelt. Nach Guttmann[11]) und Halpern[12]) bestehen dagegen an und für sich in der Größenbeziehung Nukleus/Nukleolus im normalen und im Blastomgewebe keine besonderen Differenzen. v. Haam, Alexander und Beard[13]) fanden im allgemeinen auch Vergrößerungen des Nukleolus, aber außerdem noch große Unregelmäßigkeiten in Form, färberischer Eigenschaft und Zahl der Nukleolen. Page, Regan und MacCarty[14]) stellten fest, daß je mehr Einschlußkörperchen in den Kernkörperchen einer Tumorzelle auftreten, die Geschwulst einen um so bösartigeren Charakter habe. Ob diese Untersuchungen zum Ziel führen werden, läßt sich heute noch nicht übersehen, sondern kann erst aus den Ergebnissen weiterer Arbeiten entschieden werden.

IV. Die größte Anerkennung hat in den letzten Jahren in der Wissenschaft die Hypothese gewonnen, daß die Bildung der primären Geschwulstkeimanlage auf eine somatische Mutation zurückzuführen wäre. Obwohl mancherlei Tatsachen für diese Annahme sprechen, kann uns die Annahme einer Veränderung des erblichen Genbestandes einer somatischen Zelle wohl die Konstanz dieser Veränderung und die Übertragung der Eigenschaften auf alle Nachkommen dieser Zelle erklären, aber gerade das Wesen der Malignität ist daraus nicht so ohne weiteres klarzumachen. Mutationen an den Erbzellen sind ja etwas häufiges und auch durch äußere Faktoren zu beeinflussendes, aber diese mutierten Zellen zeigen keineswegs den Charakter der Malignität. Unter den fast 500 Mutationen bei der Taufliege Drosophila kennen wir erst zwei solcher Mutationen, die bei der weiteren Entwicklung mit bestimmter Regelmäßigkeit zu einer Entwicklung von (gutartigen und bösartigen, melanotischen) Tumoren führen. Hier handelt es sich aber nicht um eine primäre Malignität der mutierten Keimzelle, sondern darum, daß die Keimzelle so verändert ist, daß bei der weiteren Entwicklung zwangsmäßig Bildung von Geschwulstzellen auftritt. Die Mutation allein kann uns daher nicht das Wesen der Malignität erklären.

Zudem ist bis heute eine spezifische Chromosomenänderung in den Geschwulstzellen, also ein morphologisch einwandfreier Nachweis für eine derartige Mutation nicht gefunden worden. Allgemein angenommen wird natürlich, daß eine ganz bestimmte innere Wesensänderung der Geschwulstzellen vorliegen müsse.

Nun ist es klar, daß wir vielleicht für den Stand unseres Wissens heute schon zuviel verlangen, wenn wir überhaupt nach der spezifischen Ursache, dem Determinationsfaktor der Malignität bei der Krebszelle fragen. Die sehr große Verschiedenheit der Malignität bei Parasiten führen wir im allgemeinen auf die verschiedene Produktion von Stoffen, die für den Körper mehr oder weniger giftig sind, zurück. Ob dies die einzige Ursache für den Unterschied von pathogenen und nichtpathogenen Bakterien z. B. darstellt, mag hier dahingestellt bleiben. Bei den Geschwülsten ist es bis heute völlig unmöglich, auf ähnliche Prinzipien die Malignität zurückführen zu können. Hier besteht zwischen der bösartigsten Geschwulstbildung und jeder pathogenen Infektion ein sehr großer Unterschied darin, daß es noch niemals und mit keiner Methode gelungen ist, irgendein besonderes Krebsgift aufzufinden und nachzuweisen. Minimale Mengen von Tetanusbazillen können den Körper ohne weiteres vergiften, während der Organismus fähig ist, bösartiges Geschwulstgewebe bis zur Menge von mehreren Kilogramm im Körper zu entwickeln, ohne daß irgendwelche Gifte nachweisbar in Erscheinung treten.

V. Die ganz grundlegende Entdeckung von Otto Warburg, daß der Geschwulstzelle ein anderer Stoffwechsel als der normalen Körperzelle zukommt, schien im ersten Augenblick unser Grundproblem im wesentlichen gelöst zu haben. Die regelmäßig verminderte Atmung und gesteigerte Gärung trotz Anwesenheit von Sauerstoff bedeutet bei der Geschwulstzelle eine so wesentliche Änderung des Energiestoffwechsels, daß hierin schon das Wesen der Malignität erblickt werden konnte. Aber der von Warburg selbst

[10]) MacCarty, J. Amer. med. Ass. **107**, 844 (1936); Amer. J. Cancer. **31**, 104 (1937).
[11]) und [12]) Guttmann und Halpern, Amer. J. Cancer. **25**, 802 (1935).
[13]) v. Haam, Alexander und Beard, Proc. Soc. exper. Biol. a. Med. **34**, 758 (1936).
[14]) Page, Regan und MacCarty, Amer. J. Cancer **32**, 383 (1938).

erbrachte Nachweis, daß auch normale Zellen z. B. der Retina den gleichen Stoffwechsel zeigen, machte die Zurückführung der Malignität auf diese sehr interessante Eigentümlichkeit des Geschwulststoffwechsels unmöglich.

VI. Nun ist Anfang dieses Jahres eine ebenfalls ganz grundlegende wichtige Mitteilung über die Ätiologie der malignen Tumoren von F. Kögl und H. Erxleben[15]) erschienen.

Alle bisher beschriebenen morphologischen Veränderungen an der Geschwulstzelle können, ebenso wie der von Warburg aufgedeckte pathologische Stoffwechsel, die Folge und nicht die Ursache der malignen Entartung sein. Wenn die Ursache für das abnorme Verhalten der Krebszelle in dem Aufbau der Zelle selbst gesucht werden muß, so könnte ja schon die chemische Zusammensetzung dieser bösartigen Zelle eine andere sein. Die Tatsache, daß mit den allerverschiedensten Einwirkungen, mit pflanzlichen und tierischen Parasiten, mit Arsen und karzinogenen Kohlenwasserstoffen, mit Röntgen-, Radium und Sonnenstrahlen bösartige Geschwülste experimentell erzeugt werden können, wies schon darauf hin, daß hier eine biologische Veränderung der Zellen vorliegen müsse. Koegl hat nun, wie er sagt, die innere Ursache gleichsam an der Wurzel gesucht, und zwar an der allem Wachstum zugrunde liegenden enzymatischen Eiweiß-Synthese.

Tatsächlich wurden wichtige Unterschiede zwischen dem Eiweiß der Krebszelle und dem der normalen Zelle aufgedeckt.

Wir wissen, daß es sich bei den Proteinen um Verbindungen handelt, deren Feinbau auch von der modernen Chemie noch nicht aufgeklärt ist. Es ist nun bekannt, daß bei allen Verbindungen, die ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen, durch verschiedene Anordnungen der vier Substituenten zwei spiegelbildliche Formen möglich sind. Man kann diese beiden Formen dadurch unterscheiden, daß sie die Ebene des polarisierten Lichtes nach links oder nach rechts drehen.

Die bei der Hydrolyse der Eiweißkörper entstehenden Aminosäuren zeigen nun jeweils den gleichen Drehungssinn, und da man früher in der Natur niemals d-Aminosäuren aufgefunden hat, so ist es üblich geworden, von den l-Aminosäuren als den „natürlichen Aminosäuren" zu sprechen. Kögl hat nun die Aminosäuren normaler Gewebe isoliert und festgestellt, daß alle Aminosäuren optisch reine l-Formen darstellen. Als nun dieselbe Methode auf Karzinomeiweiß angewandt wurde, stellte sich zur Überraschung der Untersucher heraus, daß hier die d-Form bei dem Leuzin, dem Lysin und der Oxyglutaminsäure sowie vor allem bei der Glutaminsäure in einem hohen Prozentsatz nachgewiesen werden konnte. Mindestens $^1/_{10}$ des gesamten Tumoreiweißes war razemisch: „Aus dem Auftreten von partiell razemischen Proteinen ist ohne weiteres zu folgern, daß die eiweißspaltenden und eiweißaufbauenden Fermente im Tumor und in den normalen Zellen teilweise von einander abweichen müssen. Die normalen Zellen werden dem Vordringen von Tumorzellen keinen Einhalt bieten können, da ihnen die betreffenden proteolytischen Fermente fehlen."

Damit ist bewiesen, daß die Krebszelle sozusagen die Fähigkeit verloren hat, wie die normale Zelle in ihr Struktureiweiß ausschließlich die natürlichen Aminosäuren einzubauen.

Die Krebszellen sind also zwar körpereigene Zellen, besitzen aber durch ihren abweichenden chemischen Bau und die damit zusammenhängende Ausstattung mit andersartigen Enzymen Eigenschaften, die ihr Verhalten gegenüber angrenzenden Normalzellen wesentlich beeinflussen müssen.

Auch noch nach einer anderen Richtung, die heute von besonderem Interesse ist und eingehend bearbeitet wird, nämlich in der Frage der Bedeutung von Virus für die Entstehung von Tumoren, sind die Ergebnisse Koegl's von größtem Interesse. Nachdem wir gesehen haben, daß die Tumorzelle infolge des anderen Eiweißaufbaus auch andere Fermente besitzen muß, betont Koegl selbst, daß hier „die autokatalytischen Tumorfermente als vom Organismus selbst erzeugte Virusarten aufgefaßt werden könnten".

Es spricht vieles dafür, daß man mit diesen Feststellungen wesentlicher chemischer Unterschiede im Aufbau der Eiweißkörper der Tumorzelle vieles, vielleicht sogar das Wesen der Malignität wird erklären können. Damit ist natürlich noch nicht die Ätiologie der Geschwulstbildung aufgeklärt, zumal wir ja bis heute noch nichts darüber wissen, wie es zu diesem eigenartigen krankhaften Aufbau der Eiweißkörper in der Geschwulstzelle kommt. Jedenfalls ist mit den Kögl'schen Feststellungen ein neues, sehr umfangreiches Forschungsgebiet eröffnet, denn zahlreiche neue Fragestellungen drängen sich ohne weiteres auf.

Hoffentlich wird die weitere Bearbeitung hier zu einer Synthese führen. Vieles spricht dafür, daß

[15]) F. Kögl und H. Erxleben, Zur Ätiologie der malignen Tumoren, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **258**, 57 (1939) und Kögl, Klin. Wschr. **1939**, 801.

die wesentliche Zellveränderung, die wir in der Geschwulstzelle annehmen müssen, in den Kernstrukturen der Krebszellen liegt. Das haben viele Forscher schon bisher angenommen, und manche haben damit die Hypothese der somatischen Mutation begründen wollen. Ob aber die hier vorliegende Kernerkrankung als Mutation bezeichnet werden kann, ist immer noch zweifelhaft. Hier könnte nun die Erkenntnis, daß dieser Zellveränderung eine abnorme Eiweißsynthese zugrunde liegt, weiterführen.

Wir sehen jedenfalls, daß das biologische Problem der Geschwulstbildung und der Malignität immer engere Beziehungen zu chemischen Fragestellungen und Bearbeitungen gewinnt.

Mögen daher diese Zeilen zum 70. Geburtstag Herrn Dr. R. E. Liesegang, dem Biologie und Naturwissenschaften so viele grundsätzliche Entdeckungen und Anregungen zu verdanken haben, gewidmet sein.

Aus dem Institut für Kolloidforschung, Frankfurt a. Main.

Zwei Arten des Abschilferns des Stratum corneum der Arbeitshaut.

Von R. und F. Jäger (Frankfurt a. M.). (Eingegangen am 4. Oktober 1939)

Die Frage nach der Art des Abschilferns des oberen verhornten Teiles der Epidermis der menschlichen Arbeitshaut ergab sich aus unseren Arbeiten zur Verhütung und Heilung der gewerblichen Hautschäden. Wir wollten wissen, wo der Schmutz auf der Haut liegt, wie er dort liegt und was er berührt. Makroskopische Beobachtungen, die bei der Prüfung von Waschmitteln gute und reproduzierbare Werte ergaben (Schultze, Gießen), konnten uns dabei nicht viel weiter helfen, weil sie nur die Gesamtsauberkeit auf großen Flächen zu messen gestatten. Gerade mit der Messung der Gesamtsauberkeit begrenzter Flächen erfüllen die makroskopischen Methoden ihren Zweck, den Reinigungswert eines Waschmittels auszudrücken, am besten. Über die Lage des Schmutzes an der Haut, über den histologischen Ort, den der Schmutz berührt, sagen sie nichts aus und sie sollen darüber auch nichts aussagen. Mikroskopische Methoden, die wir an andern Stellen beschrieben haben, beantworteten uns diese Fragen. (Die Methode der Hautoberflächenbetrachtung: „Färbung" der Oberfläche der lebenden Haut mit einer wässerigen Primulinlösung, die im sichtbaren Licht nicht färbt. Dann Betrachtung der Fluoreszenzbilder der Haut unter dem Ultropakmikroskop bei ca. 100facher Vergrößerung. Als Erregerlicht für die Fluoreszenz des Primulins Licht einer kleinen Quecksilberdampflampe mit einem Filter, das von 3500 bis 4500 ÅE. durchläßt. Der sichtbare Teil des Erregerlichts wird durch ein Okular-Sperrfilter zurückgehalten. So beobachtet man ein reines Fluoreszenzbild der Hautoberfläche. Im weißen Licht sieht man auch mit Hilfe der Dunkelfeld-Auflicht-Mikroskopie keine reinen Oberflächenbilder. Tiefere Schichten der Haut leuchten durch und sind schwer vom Oberflächenbild zu trennen.[1])

Die Fluoreszenzbilder der Hautoberfläche zeigten uns die Schmutzspeicher: feine Rauhigkeiten der oberen verhornten Epidermisschicht. Ein ganzes System feiner V-förmiger offener Kapillaren ist gebildet durch die aufgebogenen Ränder der in mehreren Lagen abschilfernden Epidermisschuppen der „rauhen Haut". Dieses System von V-Kapillaren (V-Räumchen) fehlt bei der „glatten Haut", die eine glatte, geschlossene Oberfläche zeigt, von der sich nur einzelne Schüppchen, immer jeweils nur einer Zell-Lage abheben.

Den beiden Typen von Hautoberflächen entsprechen zwei völlig verschiedene Arten des Abschilferns des Stratum corneum. Bei der glatten schilfert die oberste verhornte Schicht der Epidermis so ab, daß immer nur eine einzige Zell-Lage sich in Form feiner Schüppchen löst und abstößt. Die nächsttiefere Zell-Lage bleibt unberührt glatt und geschlossen liegen. Der Nachschub neuer verhornter umgebilderter Zellen aus der Tiefe hält mit dem Abschilfern Schritt. Bei der „rauhen Haut" scheinen mehrere Zell-Lagen der Hornschicht verklebt. Tiefenrisse reichen durch viele Lagen hinunter. Mehrere Lagen brechen entlang einer gemeinsamen Bruchfläche nach der Tiefe hin ein, ihre Ränder biegen sich

[1]) R. und F. Jäger, Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **9**, 276—287 (1938); Z. wiss. Mikroskopie **56**, Heft 3 (1939). Kapitel: Aufgaben der Arbeitsschutzsalben in: v. Czetsch-Schmidt-La Baume, Salben und Salbengrundlagen (Berlin 1939).

auf, wie die Blätter eines halbaufgeschlagenen Buches und bilden so die V-Räumchen. Selbstreinigungszeit nennen wir die Zeit, die vergeht, bis eine primulingefärbte Hautoberfläche unter dem Fluoreszenz-Auflicht-Mikroskop wieder ein schwarzes Feld zeigt, bis also kein gefärbtes Hautschüppchen mehr zu sehen ist. Die Selbstreinigungszeit der glatten Haut beträgt 2 bis 3 Tage, die der rauhen Haut 10 bis 20 Tage. Bei der rauhen Haut werden tiefere Hornlagen vom Farbstoff erreicht.

Aber nicht nur nach der Tiefe breiten sich Farbstofflösungen weiter aus, wenn ihnen V-Kapillaren den Weg aufzwingen, sondern auch in die Breite. Ein Tropfen der Farbstofflösung färbt eine viel größere Fläche auf der rauhen Haut als auf der glatten. Auf der rauhen Haut breitet sich der Tropfen augenblicklich innerhalb der V-Kapillaren aus. Nach der Peripherie der gefärbten Fläche hin verzweigt er sich mit einzelnen Armen noch weiter hinaus und zeigt nun ein weitverzweigtes Netz von oberflächlichen V-Kapillaren. Ein gleicher Tropfen auf die glatte Haut gebracht steht lange und breitet sich wenig aus. Seine Arme greifen langsam in den viel weiteren Rinnen nach außen, die von der Hautfelderung gebildet werden. In die Tiefe wirkt ein Tropfen der Farbstofflösung auf der glatten Haut kaum. Die rauhe Haut mit ihrer gestörten Abschilferung schafft also auch andere Bedingungen für die Ausbreitung von Flüssigkeiten auf der Hautoberfläche. Nicht nur der histologische Ort, an den der Schmutz zu liegen kommt, ist bei den beiden Hauttypen verschieden, sondern auch der Weg, auf dem er dorthin gelangt, denn die kapillare Ausbreitung, besonders nach der Tiefe hin, kommt an der glatten Haut nicht vor, aber grade dieser Weg wird einem großen Teil der Schmutze vom Kapillarsystem der rauhen Haut geradezu aufgezwungen.

Die Frage: „Warum wird eine glatte Haut rauh?“ konnten wir noch nicht sicher beantworten. Wir vermuten, daß die Einbettung der Hornlamellen des Stratum corneum bei der rauhen Haut verändert ist. Die einzelnen Hornlagen der glatten Haut sind eingebettet in eine fettige Masse, bestehend aus dem Fett der Talgdrüsen und den „Nebenprodukten der Verhornung“. (Man könnte die Hornlagen als innere Phase bezeichnen in einem System, dessen äußere Phase die fettige Einbettungsmasse bildet, die sie überall berührt und in der die einzelnen Hornlagen übereinander hingleiten.) Tritt an die Stelle der natürlichen fettigen Einbettungsmasse etwas anderes, so erfolgt das Abschilfern nicht mehr in der besten Weise, nicht mehr durch Abheben nur der obersten Schüppchen, — es entsteht die rauhe Haut. Händedesinfektionsmittel entfernen die Einbettungsmasse besonders leicht und erzeugen

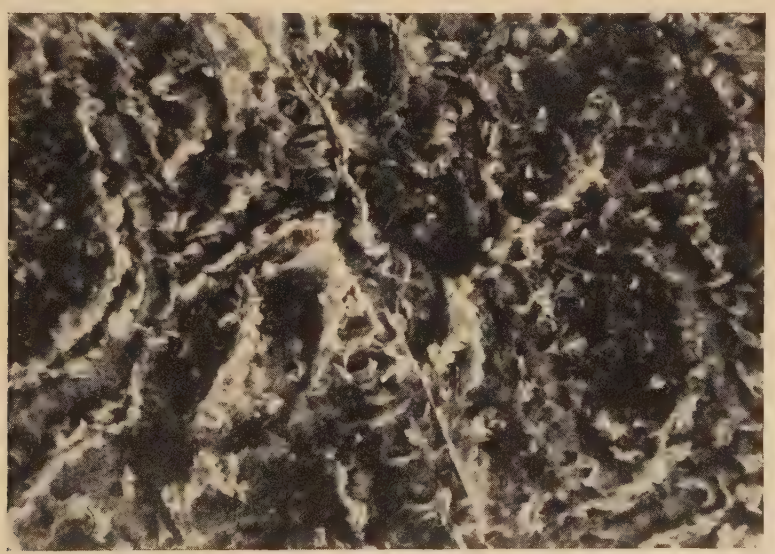


Fig. 1. Lebende Haut (Handrücken), R. E. Liesegangs, Juli 1939. 100fache Vergrößerung. Fluoreszenzoberflächendarstellung mit Objektiv UO 11mal (Leitz) Peripl. Okular 10mal Mifilmka, Hg Q 300, Primulin-Färbung. Ultropakmikroskop. Mikrophotogramm des Institutes für Kolloidforschung, Frankfurt a. Main.

Fig. 2. Glatte Haut, Abschilfern der obersten Lage in Form feiner Schüppchen, optische Daten wie Fig. 1.

Fig. 3. Rauhe Haut mit Tiefenrissen durch zahlreiche Lagen hindurch. Teilchenvergröberung und Abschilfern dicker Stücke, optische Daten wie Fig. 1 und 2.

so besonders schnell rauhe Haut. Ist die fettige Einbettungsmasse aber einmal herausgewaschen, so ist sie nicht zu ersetzen durch Fette, die von außen zugeführt werden. Wir nehmen an, daß der Grund für die Unmöglichkeit des Ersatzes der Einbettungsmasse darin zu suchen ist, daß beim Herausemulgieren etwa mit Hilfe der oberflächenaktiven Händedesinfektionsmittel ein Film des Emulgators auf die Hornschüppchen aufzieht, der von den später zugeführten Fetten nicht verdrängt wird und der zwischen Horn und Fett liegend das Fett leicht auswaschbar macht. Wo die Einbettungsmasse fehlt, kleben mehrere Hornteilchen zusammen und bilden viel größere starrere Gebilde, die wir in der rauhen Haut als große Schuppen mit V-Räumchen und Rissen sehen. Warum sich die gröberen Hornteilchen bilden, wie sie zusammenhängen, wissen wir noch nicht. Einmal zusammengeklebte vergröberte Hornteilchen lassen sich nicht wieder in ihre alte Ordnung bringen, wie wir sie im normalen Stratum corneum der glatten Haut sehen, auch nicht, wenn genügend Hautfett nachrückt. Es ist nicht nur der Fettmangel, sondern auch die Teilchenvergröberung Ursache der rauheren Haut. Die Teilchenvergröberung, die dadurch zustande kommt, daß viele Hornzellen des Stratum corneum zusammenkleben, macht wohl erst die irreversible Veränderung an der entfetteten Arbeitshaut. Schützt man die rauhgewordene Arbeitshaut, an der sich solche groben Schuppen gebildet haben, durch Salben vor der weiteren Entfettung und Vergröberung tieferer Hornschichten, so rückt von unten her eine wohlgeordnete glatte und geschlossene Hornschicht nach. Die Selbstreinigungszeit ist dann auch die Regenerationszeit. Aber regeneriert sind nicht die einmal vergröberten Hautschichten, sondern an ihre Stelle treten nach ihrer Abschilferung die neuen Hornlagen.

Für die praktische Verhütung der rauhen Haut ergibt sich: Nicht ausgewaschenes Hautfett ersetzen, sondern noch vorhandenes erhalten. Nicht erst fetten und salben, wenn die Haut trocken und rauh ist, sondern schon vor Beginn einer Arbeit, die zur Entfettung führt. Nicht möglichst „tief" waschen, um den Schmutz aus der Haut zu holen, sondern den Schmutz an der Stelle der Haut zu tragen, an die er gehört, nämlich an der Oberfläche. Nicht der Schmutz schreibt uns vor, wie tief wir zu waschen haben, sondern die Art des Waschens bestimmt die Lage des Schmutzes, der nach dem Waschen an die Haut kommt.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M. (Direktor: Prof. Dr. B. Rajewsky).

Die Eigenradioaktivität des menschlichen Blutes und ihre Bedeutung für das Problem der Radiumvergiftung.

Von Adolf Krebs (Frankfurt a. M.). (Eingegangen am 30. August 1939)

Im Rahmen der bisher zum Problem der Radiumvergiftung ausgeführten Untersuchungen war es naheliegend, auch das Blut zur Lösung der auf diesem Gebiet gestellten Aufgaben heranzuziehen. Dabei handelte es sich insbesondere darum, zu untersuchen, ob und inwieweit durch Bestimmung der Radioaktivität normalen menschlichen Blutes Anhaltspunkte für die Beantwortung der Frage nach den Grenzdosen (Toleranzdosis, Verträglichkeitsdosis, Schädigungsdosis) und den Möglichkeiten einer frühzeitigen Erkennung von Radiumvergiftungen auf Grund physikalischer Blutuntersuchungen gewonnen werden können.

Es war lange die allgemeine, aber nicht genügend bewiesene Ansicht, daß mit der Nahrung, dem Trinkwasser und der Atemluft dem menschlichen Organismus Tag für Tag bestimmte Mengen radioaktiver Stoffe zugeführt und dort ganz oder zum Teil gespeichert werden. Der Radiumgehalt normalen Gewebes wurde allgemein mit „bis zu 10^{-10} Gramm Radium pro Gramm Gewebe" angenommen (1). Wenn auch, wie neuere Untersuchungen gezeigt haben (2), der Radiumgehalt normalen menschlichen Gewebes wesentlich niedriger liegt, je nach dem Alter in der Größenordnung von 10^{-12} bis 10^{-13} Gramm Radiumäquivalent pro Gramm frischen Gewebes — so wird doch gerade durch diese Untersuchungen die obige Ansicht über die tägliche Radiumaufnahme weitgehend bestätigt. Wir müssen demnach annehmen, daß das Blut bei der Ablagerung der radioaktiven Substanz in den verschiedenen Organen, also bei dem Verbringen von den Aufnahmestätten zu den Ablagerungsstätten in irgendeiner Form als Transporteur beteiligt ist. Da anderseits die Untersuchungen an Radiumvergifteten gezeigt haben, daß täglich ein bestimmter Prozentsatz des im Körper vorhandenen Radiums aus dem Organismus ausgeschieden wird, muß das Blut auch bei diesem Ausschwemmungsprozeß beteiligt, also auf Grund dieses Vorgangs ebenfalls radiumhaltig sein. Über die Menge der im Blut vorhandenen radioaktiven Stoffe kann im voraus wenig gesagt werden, es erschien uns aber im Hinblick auf die Wichtigkeit des Problems wünschenswert, den Radiumgehalt normalen menschlichen Blutes zu bestimmen.

Wir bedienten uns dazu der an anderem Orte (2) ausführlich beschriebenen Anordnung. Sie besteht aus einer Geiger'schen Spitzenzähleranordnung (vgl. Fig. 1), bei der das zu untersuchende Material in Pulverform in das Innere des Zählers gebracht wird. Die Aktivität der Probe wird durch Vergleich mit Normalpräparaten bestimmt.

Zur Bestimmung der Aktivität des Blutes wurden Personen verschiedenen Alters jeweils 2 bis 3 ccm Blut aus der Armvene entnommen, in der von uns früher ausgearbeiteten Art und Weise (3) verascht und zur Messung vorbereitet. Das Ergebnis der Messungen an sieben Versuchspersonen zeigt Tabelle I. Die dort an-

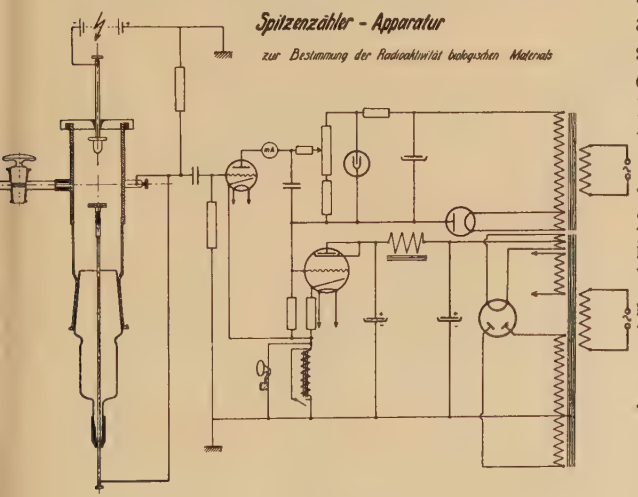


Fig. 1.
(Schematische Darstellung)*)

*) Für wertvolle Hilfe beim Bau des Vollnetzanschlußverstärkers möchte ich auch an dieser Stelle Herrn cand. phil. nat. Himmelreich herzlich danken.

Tabelle I.

Fall Nr.	Alter in Jahren	Geschlecht	Aktivität von 1 ccm frischen Blutes (Radiumäquivalent)
1	19	m.	$0{,}01 \cdot 10^{-12}$ g
2	23	m.	$0{,}10 \cdot 10^{-12}$ g
3	26	w.	$0{,}01 \cdot 10^{-12}$ g
4	27	m.	$0{,}09 \cdot 10^{-12}$ g
5	30	m.	$0{,}13 \cdot 10^{-12}$ g
6	35	m.	$0{,}19 \cdot 10^{-12}$ g
7	68	m.	$0{,}19 \cdot 10^{-12}$ g

gegebenen Werte sind durch Beobachtung von etwa 2000 Stößen für jedes Präparat statistisch sichergestellt und besitzen eine Genauigkeit von $\pm$ 8 Proz.

Die untersuchten Fälle reichen nicht aus, um Einzelfragen, wie Einfluß des Alters, Einfluß der Menge und der Art der aufgenommenen Nahrung, zu beantworten; sie geben aber größenordnungsmäßig die absoluten Werte der im Blut vorhandenen Radiummengen an. Diese Mengen betragen 10^{-12} bis 10^{-13} Gramm Radiumäquivalent pro Kubikzentimeter frischen Blutes und liegen somit in derselben Größenordnung wie die im Normalgewebe gefundenen Aktivitäten. Berechnet man die von dieser Radiummenge an den Kubikzentimeter Blut abgegebene Alphastrahlenenergie, so zeigt sich, daß diese Radiummenge als Toleranzdosis zu betrachten ist. Die Natur muß also von sich aus irgendein Regulativ geschaffen haben, das die Menge der im Gewebe abgelagerten radioaktiven Substanzen begrenzt und sie so dimensioniert, daß keine beobachtbaren Schädigungen des Organismus durch die freiwerdende Strahlung eintreten. Aus dieser Tatsache ergeben sich, im Zusammenhang mit den Resultaten der Vergiftungsfalluntersuchungen, wichtige Anhaltspunkte für die dem Organismus erlaubterweise, d. h. ohne irreparabel zu schädigen, zuführbare Mengen radioaktiver Stoffe. Nach den heute vorliegenden Messungen ist das etwa 100fache des Normalgehaltes noch als Verträglichkeitsdosis (untere toxische Dosis) zu betrachten (4).

Von besonderem Interesse erscheint uns — soweit diese Folgerung aus den wenigen Messungen gezogen werden kann — der Fall 6 der Tabelle I. Bei ihm handelt es sich um einen in einem Radiumbetrieb tätigen Angestellten, der trotz seines niedrigen Alters ebensoviel Radium im Blut enthält wie der 68jährige im Fall 7. Wir glauben nicht fehlzugehen in der Annahme, daß es sich hier um eine Einwirkung der radioaktiven Umwelt handelt und sind zur Zeit damit beschäftigt, die Möglichkeiten einer Diagnostik an Hand dieses Falles und an Hand von Tierversuchen zu prüfen. In einem solchen Falle der Radiumvergiftung ist ja nicht nur die dem Körper mit der Nahrung von außen zugeführte Radiummenge im Blut, sondern auch die von den Vergiftungsdepots an das Blut abgegebene Menge. Ihre Größe schwankt in Abhängigkeit vom Zeitpunkt der Vergiftung; sie ist groß zu Anfang der Vergiftung und sinkt im Laufe der Zeit auf Bruchteile eines Prozentes der Gesamtablagerung ab. Ist also auf Grund eines hinreichend großen Beobachtungsmaterials die Schwankungsbreite der Aktivität normalen Blutes festgelegt, so lassen sich mit dieser Methode Vergiftungsfälle frühzeitig und einwandfrei diagnostizieren. Die Methode wird vor allem dort von Vorteil sein, wo es sich nicht nur um Radiumablagerungen, sondern auch um Thoriumablagerungen handelt, und dort, wo es sich nicht nur um gammastrahlende, sondern auch um alphastrahlende Substanzen handelt, die mit anderen Methoden nur schwer oder gar nicht erfaßt werden können.

Zusammenfassung.

Von der Überlegung ausgehend, daß mit der täglichen Nahrung, dem Trinkwasser und der Atemluft dem Organismus radioaktive Substanzen zugeführt und zum Teil in den Organen abgelagert werden, also vom Blut von den Aufnahmestätten zu den Ablagerungsstätten transportiert werden müssen, wird mit Hilfe einer geeigneten Geiger'schen Spitzenzähleranordnung die Aktivität normalen menschlichen Blutes bestimmt. Es zeigt sich, daß diese in der Größenordnung von 10^{-12} bis 10^{-13} Gramm Radiumäquivalent pro Kubikzentimeter frischen Blutes liegt. Die Bedeutung dieser Menge für die Fragen nach den Grenzdosen in der Radiumschwachtherapie und die Möglichkeiten einer Frühdiagnose bei Radiumvergiftungen mit Hilfe dieser Methode werden diskutiert.

Literatur.

1. Lazarus, Hdb. ges. Strahlenheilk. 1, 2, 11 (München 1928).
2. A. Krebs, Fund. Rad. **5**, 89 (1939).
3. A. Janitzky, A. Krebs und B. Rajewsky, Strahlentherapie **61**, 254 (1938).
4. B. Rajewsky, Strahlentherapie **64**, 158 (1939).

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M. (Direktor: Prof. Dr. B. Rajewsky).

Zur Frage des dielektrischen Verhaltens kolloider Systeme.

Von H. Schaefer und Stachowiak (Frankfurt a. M.).

(Eingegangen im Oktober 1939)

Der Einfluß der eigentümlichen Struktur der kolloiden Körper- und Stoffsysteme auf deren makroskopische Eigenschaften ist bezüglich der ganzen Skala des physikalischen, chemischen und elektrischen Verhaltens bekanntermaßen tiefgreifend. Unter ihnen kommt dem Studium der elektrischen Eigenschaften eine ganz besondere Bedeutung deswegen zu, weil der kolloide Zustand seinerseits in bezug auf Stabilität, Dispersitätsgrad und andere Merkmale durch elektrische Mechanismen bedingt ist. Es gelten dabei für die Zahlenwerte der hier wirkenden Ladungen und Potentiale u. U. außerordentlich große Beträge, was verständlich wird, wenn man sich z. B. die Größe der gesamten inneren Oberfläche feindisperser Teilchen oder die geringe Dicke von Grenzflächenschichten an kolloiden Teilchen vergegenwärtigt. Im folgenden soll gerade dieser letztere Umstand in seinen Konsequenzen für das elektrische Verhalten kolloider Systeme näher untersucht werden.

Es sei als Beispiel in schematisierender Vereinfachung ein Stäbchensol nach Fig. 1 betrachtet. Es liegen bei diesem kolloiden System drei Komponenten vor: das Dispersionsmittel (die äußere Flüssigkeit), das Material der dispersen Phase, der Stäbchen, und schließlich die Grenzschicht. Sie kann aus einer an den Teilchen adsorbierten Schicht des Dispersionsmittels bestehen oder aber als besondere, dritte Stoffkomponente des Systems als regelrechte Hülle oder Membran ausgebildet sein. Es sei hier dieser letztere Fall unterstellt.

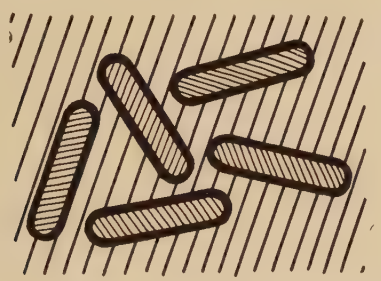


Fig. 1. Schematisches Modell eines Stäbchen-Sols.

Ein solches kolloides System zeigt bei Einwirkung einer äußeren elektrischen Spannung (am einfachsten zu realisieren z. B. durch Eintauchen von zwei Plattenelektroden in die kolloide Lösung) ein eigentümliches Verhalten, namentlich bezüglich seiner dielektrischen Eigenschaften, d. h. bezüglich des Aufbaus und der Verteilung der elektrischen Ladungen und der elektrischen Feldkräfte im Innern der Lösung. In seinem vollen Umfange deutlich wird dies Verhalten erst, wenn man es in einem weiten Frequenzbereich betrachtet, der sowohl die niederfrequente und Gleichspannung wie auch mittel- und hochfrequente Wechselspannungen umschließt. So ist vor allem in neuster Zeit, in der die Technik die Anwendung hochfrequenter Ströme zu mannigfachen Zwecken entwickelt hat, auch das Augenmerk der Forschung auf diese Fragen gelenkt worden.

Wir überlegen das grundsätzliche Verhalten des betrachteten Stäbchensols an Hand der Fig. 2. Der Sitz der für die dielektrischen Eigenschaften eines solchen Systems bestimmenden Vorgänge ist die innere und äußere Oberfläche der Membrangrenzschicht. Wir greifen darum nach Fig. 2a einen Elementarbereich dieser Grenzschicht heraus und stellen ihn uns unter gewisser schematisierender Vereinfachung nach Fig. 2b aufgebaut vor[1]). Es sei das betrachtete System so beschaffen, daß die flüssigen Medien A und J eine bestimmte, für beide gleiche elektrische Leitfähigkeit aufweisen, während das Material der Membran M eine im Vergleich dazu wesentlich geringere Leitfähigkeit besitzen soll. Wie J. C. Maxwell (1) und K. W. Wagner (2) gezeigt haben, müssen in einem solchen System bei Einwirkung einer äußeren Feldstärke, z. B. einer Gleichspannung, die Grenzschichten A/M und M/J die Träger wahrer elektrischer Ladungen werden, die das ursprünglich homogene Feld des betrachteten Elementarbereichs in der Weise verzerren, daß trotz der verschiedenen Leitfähigkeiten von A und J einerseits und von M anderseits die das System durchsetzende Stromdichte überall gleich ist. Diese Gesetzmäßigkeit ist auch ohne eine nähere mathematische Analyse des Vorganges anschaulich sofort einzusehen, wenn man sich überlegt, daß die anfänglich (unmittelbar nach dem

[1]) Diese Vereinfachung besteht darin, daß wir ein planparalleles System betrachten, während doch die Stäbchenoberfläche teils zylindrisch, teils kugelig ist. Es kann aber für ein hinreichend kleines Volumelement diese Vereinfachung eingeführt werden, zudem gibt sie das Grundsätzliche des Verhaltens richtig wieder. Über den Einfluß der Stäbchenform auf die betrachteten Vorgänge siehe später.

Einschalten des äußeren Feldes) überall gleiche Feldstärke (wir nehmen für alle drei Komponenten eine gleiche Dielektrizitätskonstante [DK.] an) in A und J einen wesentlich größeren Strom (wegen der größeren Leitfähigkeit) erzeugt als in M (Fig. 2c_1 und c_2). Die Differenzbeträge der von diesen Strömen in A bzw. J einerseits und in M anderseits transportierten Elektrizitätsmengen (Ladungen) lagern sich auf den Grenzflächen A/M und M/J ab. Dadurch entsteht eine ständig zunehmende Verschiebung der Potentialverteilung und damit der Feldstärken in A, M und J (Steigerung der Feldstärke in M und Verringerung der Feldstärke in A und J), die erst zum Stillstand kommt, wenn die Stromdichten in den drei Bereichen gleich geworden sind. In Fig. 2c und 2d ist versucht, diese beiden Zustände, einmal den unmittelbar nach dem Einschalten einer äußeren Spannung, einmal den des eingespielten Gleichgewichts in ihren Strom- und Feldstärkebeziehungen darzustellen, für den angenommenen Fall, daß die Leitfähigkeit der Membran M $^1/_{10}$ der von A und J betrage.

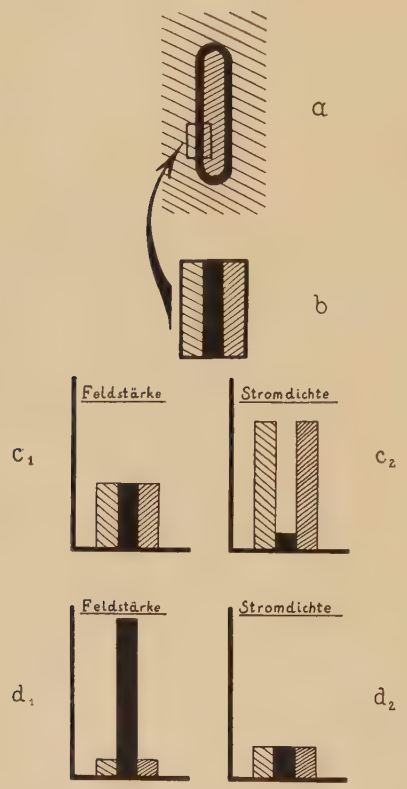


Fig. 2. Dielektrische Vorgänge an der Oberfläche eines einzelnen Stäbchen-Teilchens: a) einzelnes Teilchen, b) Teilbereich der Teilchen-Oberfläche; c_1) Feldstärke und c_2) Stromdichte in den Einzelzonen von b) unmittelbar nach dem Einschalten der äußeren Spannung (entspricht dem Fall sehr hoher Frequenzen [Ultrakurzwellen]); d_1) Feldstärke und d_2) Stromdichte in den Einzelzonen von b) nach Einstellung des Gleichgewichts und Ausbildung der inneren Grenzflächenladungen hinreichend lange nach dem Einschalten der äußeren Gleichspannung (entspricht dem Fall sehr niedriger Frequenzen [technische Wechselspannung und Gleichspannung]).

Die beschriebenen Vorgänge haben nun wichtige Konsequenzen für die makroskopischen Eigenschaften eines solchen Systems. Einmal sehen wir, daß ein solches Material in der Lage ist, ein Vielfaches der auf den äußeren Elektroden bei einer bestimmten angelegten Spannung sich sammelnden Ladungen in seinem Innern an den Grenzschichten aufzunehmen. Es ist diese Ladung dabei in ihrer Größe nicht von den DK der einzelnen Phasen des Systems abhängig, sondern nur von den Unterschieden der Leitfähigkeiten, so daß auch nichtpolare Stoffe kleiner DK. in kolloiddispersen Systemen außerordentlich hohe Ladungen aufzunehmen vermögen. Eine weitere wichtige Eigenschaft des betrachteten Systems folgert sich aus dem Umstand, daß das Einspielen des Gleichgewichts (Fig. 2d_1 und d_2) eine gewisse endliche Zeit erfordert. Das hat die Konsequenz, daß beim Einwirken einer wechselnden äußeren Feldstärke, d. h. also einer Wechselspannung, mit zunehmender Frequenz der Gleichgewichtszustand überall gleicher Stromdichte nur mehr immer unvollkommener erreicht wird, bis zu dem Grenzfall, daß bei hochfrequentem Wechsel der äußeren Feldstärke überhaupt keine inneren Grenzflächenladungen mehr auftreten, so daß also die Feldstärke im Innern des Systems allenthalben dem Zustand nach Fig. 2c_1 und c_2 entspricht. Makroskopisch äußern sich diese andersartigen Verteilungen der Stromdichten und Feldstärken in entsprechenden Änderungen der effektiven Gesamt-DK. und der Gesamtleitfähigkeit eines solchen Systems. Was die DK. anbetrifft, so ist der Zustand bei Gleich- oder niederfrequenter Wechselspannung nach Fig. 2d_1 und d_2 dadurch gekennzeichnet, daß fast die gesamte von außen zugeführte Spannung sich zusammenschnürt auf die Grenzschicht M. Es wirkt also in diesem Falle das ganze kolloide System so, als ob seine Gesamtdicke nicht gleich der Summe der Einzeldicken von A, M und J sei, vielmehr so, als ob nur eine der Summendicke der einzelnen Grenzschichten entsprechende Gesamtdicke vorläge. Denn nur die Membrandicken sind ja in diesem Falle ladungs-, feldstärke- und damit kapazitätsbestimmend. Ein solches System wird also bei Gleichspannung und nieder- und mittelfrequenten Wechselströmen

eine sehr hohe, die DK.-Werte der einzelnen das System aufbauenden Komponenten um ein Vielfaches (Vielhundertfaches) übersteigende DK. aufweisen. Die Leitfähigkeit wird dabei in diesem Frequenzbereich nur von der sehr geringen Leitfähigkeit der Grenzschicht bestimmt und also entsprechend klein sein. Ganz anders das Verhalten bei hochfrequenten Spannungen: hier ist (siehe Fig. 2 c_1 und c_2) Spannung, Stromdichte und damit Energieumsetzung in Wärme in den Zonen A und J groß; Ladungsansammlungen an den Grenzschichten vermögen sich nicht auszubilden: das System wird bei kleiner, den DK.-Einzelwerten entsprechender Gesamt-DK. eine große Leitfähigkeit und damit große Energieverluste (sog. dielektrische Verluste) aufweisen.

Die vorstehend skizzierten Überlegungen bedürfen, um auf real gegebene kolloide Systeme praktisch angewendet werden zu können, der quantitativen mathematischen Durchrechnung. Für das in Fig. 2 angegebene ebene Schichtenmodell ist diese Rechnung erstmalig von K. W. Wagner (2) durchgeführt worden[2]). Der Übergang vom Modell ebener Schichtung zu einem System nach Fig. 1 verlangt eine zweifache Verfeinerung der Theorie: einmal muß die wesentlich kompliziertere Feldverteilung in der Umgebung und im Innern der stäbchenförmigen Teilchen ermittelt werden, und ferner ist zu untersuchen, in welcher Weise die schon bei mittleren Konzentrationen zu erwartenden gegenseitigen Feldbeeinflussungen der einzelnen Teilchen das Verhalten bestimmen. Die theoretische Behandlung der ersteren Frage ist ebenfalls von K. W. Wagner gegeben worden, indem er zunächst für den Fall von kugeligen Teilchen die Feldverteilung im einzelnen berechnete und ferner zeigen konnte, daß auch für beliebig anders geformte Teilchen die gleichen Endformeln gelten. Es kommt wesentlich nur auf den relativen Volumanteil der dispersen Phase am Gesamtvolumen an. Allerdings gelten all diese Beziehungen nur mit einer sehr schwerwiegenden Einschränkung, und das führt uns zur Besprechung des Einflusses der zweiten der obengenannten Komplikationen: Die theoretisch-mathematische Behandlung solcher Systeme gelingt nur unter der Annahme, daß der relative Volumanteil der dispersen Phase sehr viel kleiner als 1 (als 100 Proz.) ist. Es gelten m. a. W. die theoretischen Ansätze nur für den Fall großer Verdünnung. Das Problem der gegenseitigen Beeinflussung der Teilcheneinzelfelder bleibt der exakten mathematischen Behandlung verschlossen, so daß also nur ein recht kleiner Teil aller praktisch gegebenen, realen kolloiden Systeme der theoretischen Deutung zugänglich ist.

Liegen schon bezüglich der mathematischen Erfassung dieser rein äußerlich-geometrischen Bedingungen bisher unbezwungene Schwierigkeiten vor, so gilt dies in noch höherem Maße von anderen, die physikochemisch-kolloide Natur der Systeme direkt betreffenden Zusammenhängen, von denen ein wesentlicher hier noch angeführt sei. Bekanntlich tragen die Phasengrenzschichten kolloider Systeme nicht nur dann elektrische Ladungen, wenn ein äußeres Feld einwirkt, sondern es sind schon an sich an den Grenzflächen elektrische Kräfte und Ladungen wirksam. So ist z. B. die Stabilität einer kolloiden Lösung an die Existenz solcher den Teilchenzusammentritt verhindernder gleichnamiger Ladungen geknüpft. Es erscheint besonders interessant, die Wechselwirkungen dieser natürlich gegebenen Ladungen mit den auf die beschriebene rein physikalisch-elektrische Art bei Einwirkung einer äußeren Feldstärke neu auf- und hinzutretenden Ladungen zu studieren. Für theoretische Ansätze zur quantitativen Erfassung der Vorgänge fehlen hier nun vollends alle Voraussetzungen. Doch ist diese Frage mit interessantem Ergebnis bereits experimentell angegangen worden, so z. B. von H. Fricke und H. J. Curtis (5). Diese Autoren fanden in Abhängigkeit vom p_H-Wert einer Kaolin-Gelatine-Suspension eine sehr starke Änderung der effektiven DK. (von 10000 auf 2000 bei einer p_H-Änderung von 7,72 auf 5,06). Im Sinne der oben dargestellten Überlegungen würde das auf eine starke Änderung in der physikochemischen Beschaffenheit der Grenzschicht an der Oberfläche der Kaolinteilchen hindeuten, ohne daß aber, wie gesagt, hier detailliertere Auswertungen des experimentellen Befundes möglich wären.

Das zum Hauptthema, der Frage der Frequenzabhängigkeit der DK., vorliegende Material ist recht umfangreich. Die mannigfachsten kolloiden Systeme, anorganische, organische und hochkomplexe biologische Systeme sind in zahlreichen Untersuchungen in einem weiten Frequenzbereich der Messung unterworfen worden. Als einige wenige Beispiele seien hier nur die Messungen von Piekara, Cole, Fricke, Curtis, Osswald genannt[3]).

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, das Ver-

[2]) Sie ist besonders anschaulich wiedergegeben in einer Zusammenfassung von K. W. Wagner selbst (3) sowie von B. Rajewsky (4).

[3]) Eine ausführliche Behandlung der hier vorliegenden Literatur befindet sich bei B. Rajewsky, loc. cit. (4).

halten biologischer Gewebe, und zwar einiger tierischer und menschlicher Organ- und Muskelgewebe in dieser Beziehung zu untersuchen, und zwar kam es, nachdem in früheren ausgedehnten Untersuchungen[4]) das Verhalten der Leitfähigkeit solcher Substanzen untersucht worden war, im vorliegenden Falle darauf an, vor allem das dielektrische Verhalten dieser Substanzen im Bereich der mittleren Hochfrequenz zu studieren, in dem Bereich also, in welchem die beschriebene Abschnürung der Elektrodenspannung auf die inneren Zellgrenzflächen und damit der Anstieg der DK. stattfindet. Zur Überwindung der besonderen meßtechnischen Schwierigkeiten, die darin begründet liegen, daß die relativ große Leitfähigkeit des biologischen Gewebes gerade im Bereich längerer Wellen den mit zunehmender Wellenlänge immer kleiner werdenden Verschiebungsstrom, der zur Messung der DK. kompensiert oder gemessen werden muß, stark überdeckt, wurde ein schon bei den genannten früheren Untersuchungen bewährtes Meßprinzip angewendet, das in einer Kombination einer Substitutions- mit einer Brückenmethode besteht: Die Meßzelle mit dem zu untersuchenden Gewebe wird in einer komplexen, Verschiebungs- und Leitungsstrom getrennt abgleichenden Brücke gegen einen komplexen Bezugswiderstand abgeglichen und sodann durch ein Modell aus Elektrolytlösung und zusätzlicher Kapazität ersetzt, welches nun seinerseits durch getrennte Abgleichung von Leitfähigkeit und Kapazität dem komplexen Gesamtleitwert der Meßzelle völlig angeglichen wird. Das Schema der Brückenanordnung zeigt Fig. 3. Die Meßzelle, welche das Gewebe aufnahm, bestand aus einem Hartgummibehälter mit quadratischem Querschnitt und genau eingepaßten Pt—Pt-Mohr-Elektroden einstellbaren Abstandes. Das Gewebe selbst wurde mit einer besonderen Schneidevorrichtung in einem genau in die Hartgummi-Meßzelle passenden quadratischen Block ausgeschnitten. Besondere Vorversuche dienten der genauen Untersuchung des Einflusses des Elektrodenübergangswiderstandes, der sich durch geeignete Methodik (Tränkung der Elektroden mit Ringerlösung) ganz beseitigen ließ, was durch Messung mit verschiedenen Elektrodenabständen und Extrapolation auf den Abstand Null nachgeprüft wurde. Das als Substituent dienende komplexe Vergleichsobjekt bestand aus einer ähnlich der Gewebszelle aufgebauten Meßzelle, die mit anorganischer Elektrolytlösung gefüllt wurde. Dieser Vergleichszelle mußte eine große zusätzliche variable reine Kapazität parallel geschaltet werden, um überhaupt einen Brückenabgleich erzielen zu können; ein anschaulicher Beweis für die große, die DK. der Vergleichselektrolytlösung (80) weit übersteigende effektive DK. des Gewebes. Alle weiteren Einzelheiten der Meßanordnung sind loc. cit. ausführlich beschrieben (6). Von den an verschiedenen menschlichen und tierischen Geweben gewonnenen Meßergebnissen seien hier nur zwei Beispiele herausgegriffen[5]). Fig. 4 und 5 zeigen die Wellenlängenabhängigkeit der DK. tierischen Lebergewebes von zwei verschiedenen Proben. Die Kurve 5 ist im Bereich von 300 bis 10000 m Wellenlänge mit der oben beschriebenen Apparatur gemessen worden. Im ultrahochfrequenten Teil ist sie ergänzt durch Messungen von Osswald (7) bei

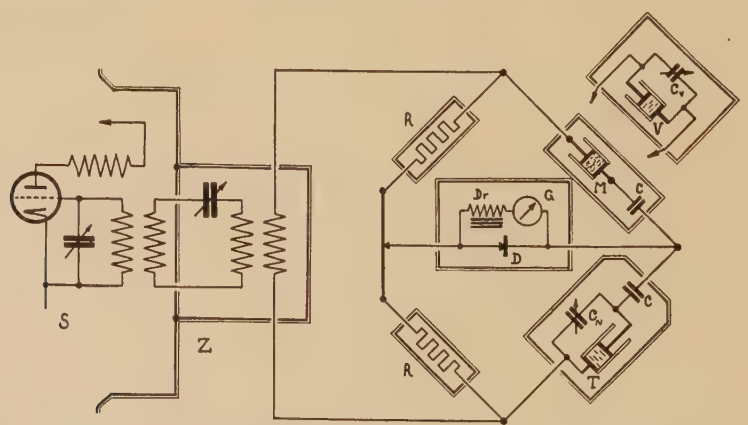


Fig. 3. Schema der komplexen Brückenmeßanordnung (S: Wertfrequenz-Sender; Z: Zwischenkreis; M: Gewebemeßzelle; V—C_V: Substituent zu M mit anorganischer Elektrolytlösung; T—C_N: komplexer Bezugswiderstand; R: Brückenzweige 3 und 4; Dr—D—G: Nullinstrument; C Blockkondensatoren).

[4]) Zusammenfassende Darstellung mit ausführlichem Schrifttums-Verzeichnis s. (4).

[5]) Die Meßergebnisse werden in extenso a. a. O. (6) vorgelegt werden.

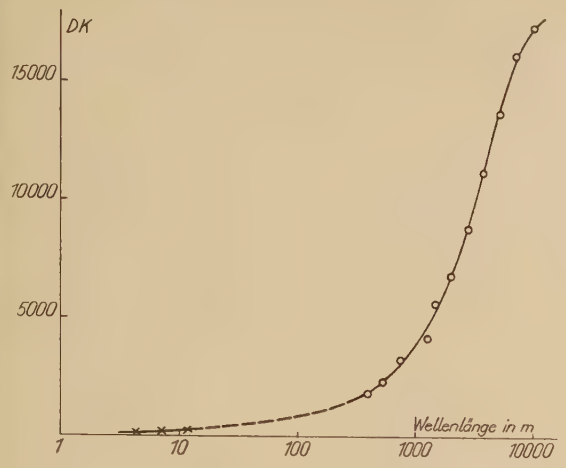


Fig. 4. Meßbeispiel I. Dispersion des DK tierischen Lebergewebes.

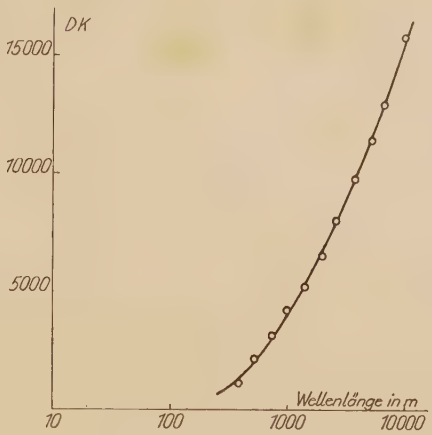


Fig. 5. Meßbeispiel II. Dispersion des DK tierischen Lebergewebes (Kurve ergänzt durch Messungen von K. Osswald (7).

3, 6 und 12 m Wellenlänge, die sich, wie die Kurve zeigt, sehr befriedigend an unsere Messungen anschließen. Die Kurven zeigen, bis zu welch erstaunlich hohen Werten die DK. ansteigt, als Ausdruck der oben im einzelnen dargelegten Vorgänge, daß das Gewebe in diesem Frequenzbereich beträchtliche Ladungsmengen auf seinen inneren Grenzflächen ansammelt, wobei unter weitgehender Entlastung der gut leitenden Bestandteile des Systems (interzelluläre Flüssigkeiten, Protoplasmamassen) die äußere Potentialdifferenz der einwirkenden Spannung an die Grenzflächen und Membranen der Zellstruktur sich zusammenzieht, in diesen beträchtliche Feldstärken hervorrufend. Es wäre ein aussichtsloses Beginnen, wollte man für das untersuchte Zellgewebe nach Art der Fig. 1 ein Ersatzbild zu gewinnen versuchen, um etwa quantitative Einzelheiten im Kurvenverlauf der DK. theoretisch deuten zu können. Dazu ist der verwickelte Aufbau des untersuchten hochkomplexen Systems zu wenig geklärt und sind ferner die elektrischen Konstanten seiner einzelnen Bestandteile zu wenig bekannt. Aber auch abgesehen hiervon würde einem solchen Versuch noch eine weitere prinzipielle Schwierigkeit entgegenstehen, auf die noch kurz hingewiesen sei. Die dielektrischen Eigenschaften des biologischen Gewebes sind nämlich nicht nur durch den eingangs näher betrachteten Struktureffekt bedingt; es weisen vielmehr auch die einzelnen das Gesamtsystem aufbauenden homogenen Komponenten ihrerseits Besonderheiten des dielektrischen Verhaltens auf, die dadurch zustande kommen, daß ein Teil der sie aufbauenden Moleküle ein permanentes elektrisches Moment aufweisen, so z. B. viele Eiweißmoleküle. Solche Moleküle unterliegen bei Einwirkung einer äußeren Feldstärke nicht nur lageunabhängigen Deformationen der elektrischen Ladungen im Molekül, sie erfahren vielmehr auch zeitabhängige Richtkräfte im Feld, durch die die DK. dieser einheitlichen Substanzen ihrerseits wiederum, wie die Dipoltheorie von Debye (8) im einzelnen zeigt, frequenzabhängig wird. Der Frequenzgang entspricht dabei grundsätzlich dem durch den Struktureffekt bedingten, allerdings nehmen die Polarisationswirkungen nicht so hohe Werte an[6]). Es ist eine besonders interessante Aufgabe, den Struktureffekt und den Dipolrichtungseffekt, die in ihrer Frequenzabhängigkeit, wie gesagt, eine sehr weitgehende Ähnlichkeit, bedingt durch eine völlige formale Identität in der mathematischen Formulierung der Gesetzmäßigkeiten, aufweisen, meßtechnisch von einander zu trennen. Das Studium der Frequenzabhängigkeit vermag hier aus dem genannten Grund prinzipiell keinen Aufschluß zu geben. Es bietet sich aber (nach Rajewsky) eine weitere Möglichkeit, die noch kurz angedeutet sei. Sie besteht in der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der DK. Der Temperatureinfluß wirkt sich bei dem Struktureffekt in einer Leitfähigkeitsänderung der Einzelleitfähigkeiten aus, während bei der Dipolausrichtung die Relaxationszeit, d. i. eine der Einstellzeit der Dipole proportionale Größe, sich ändert, also ein prinzipiell anderer Mechanismus des Temperatureinflusses besteht. Die Einzelheiten der theoreti-

[6]) Die höchsten durch polare Moleküle hervorgerufenen DK-Werte liegen normalerweise im Größenbereich zwischen 100 bis 150.

schen Behandlung dieser Frage im mathematischen Formalismus der beiden Theorien wird Gegenstand einer besonderen Untersuchung sein. Ferner ist in Weiterführung dieser vorliegenden Untersuchung die beschriebene Brückenmeßapparatur durch eine Thermostateneinrichtung ergänzt worden, welche die Gewebszelle aufnimmt und die Temperatur in ihr auf $^4/_{100}$ Grad genau einzuregeln gestattet. Über die Ergebnisse dieser im Gang befindlichen Versuche wird binnen kurzem berichtet werden.

* * *

Die Durchführung der vorliegenden Arbeit wurde unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, wofür wir auch an dieser Stelle den besten Dank aussprechen. Wir danken ferner besonders Herrn Prof. Dr. B. Rajewsky für mannigfache Hilfe im Laufe der Untersuchung.

Schrifttum.

1. J. C. Maxwell, A Treatice of Electricity and Magnetism. Vol. I (Oxford 1873), Kap. IX, X.
2. K. W. Wagner, Arch. Elektrot. 2, 371; 3, 67 (1914).
3. K. W. Wagner, Kap. I in H. Schering, Die Isolierstoffe der Elektrotechnik (Berlin 1924).
4. B. Rajewsky, Ergebnisse der biophysikalischen Forschung Bd. I: Ultrakurzwellen (Leipzig 1938).
5. H. Fricke und H. J. Curtis, Physic. Rev. **47**, 974 (1935).
6. R. Stachowiak Dissert. (Frankfurt 1939). (Erscheint außerdem in Fund. Radiolog.)
7. K. Osswald, Hochfrequenztechn. Elektr. ak. **49**, 40 (1937).
8. P. Debye, Polare Molekeln (Leipzig 1929).

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M. (Direktor: Prof. Dr. B. Rajewsky).

Radiummengenbestimmung in hochemanierenden Präparaten durch Messung der Emanation in „statu nascendi".

Von Alexander Janitzky (Frankfurt a. M.).

(Eingegangen im Oktober 1939)

I. Einleitung.

Der Radiumgehalt von Ra-Präparaten wird gemeinhin nach der sogenannten Gammastrahlen-Methode ermittelt, bei der die ionisierende Wirkung der Gammastrahlung des zu messenden Präparates mit der eines bekannten Normalpräparates verglichen wird. Diese Methode hat gegenüber der direkten Wägung den zweifachen Vorteil der sehr viel größeren Empfindlichkeit sowie den, daß das Präparat geschlossen bleiben kann. Wenn es sich um die Messung von Ra-Salzhaltigen Lösungen oder von hochemanierenden Ra-Salz-Präparaten handelt, wendet man eine andere Methode an, die, ebenfalls ionometrischer Art, die sehr viel stärker ionisierende Wirkung der Alphastrahlen der Ra-Emanation zur Messung benutzt. Die Methodik hierbei ist die, daß man die Präparate einschließt und nun entweder bis zum Eintritt des Gleichgewichts wartet und dann die gesamte gebildete stationäre Em-Menge bestimmt oder daß man zur Einsparung der Wartezeit (bis zum Eintritt des Gleichgewichts ca. 6 Wochen) in verschiedenen genau bekannten zeitlichen Abständen die jeweiligen Em-Mengen bestimmt, und daraus auf Grund des bekannten Em-Bildungsgesetzes die Stärke des Präparates ermittelt. Beide Verfahren sind wegen der Wartezeiten langwierig. Das im folgenden beschriebene Verfahren gestattet, die Bestimmung des Ra-Gehaltes in klaren Lösungen, ohne die Lösung einschließen zu müssen, in wenigen Minuten auszuführen. Wenn die Lösung trüb ist (Niederschlag) läßt sich mit der Methode nur derjenige Teil des Radiums bestimmen, der in der Flüssigkeit gelöst ist, der also für die Abgabe der Emanation wirksam ist. In gleicher Weise wird auch bei festen hochemanierenden Präparaten nur das Emanierungsvermögen des Präparates bestimmt. Dies aber — das Emanierungsvermögen — ist, ebenso wie bei den Ra-Lösungen praktisch das allein Interessierende, da ja die Lösungen und hochemanierenden Präparate ausnahmslos zur Gewinnung von Emanation dienen. Das Prinzip des Verfahrens ist folgendes:

II. Prinzip der Methode.

Wird durch eine Radiumlösung oder durch ein Rohr, das ein Radiumpräparat in hochemanierender Form enthält, eine bestimmte konstante Luftströmung[1]) geführt, so wird nach Entfernung

[1]) Die Durchströmungsgeschwindigkeit ist verständlicherweise durch die jeweils gegebene Form des Ra-Präparates bedingt und ist maßgebend für die gegebenenfalls vorzunehmende Korrektur auf den Em-Zerfall (siehe IV, 1).

der in der Lösung oder im Präparat aufgespeicherten Emanation so viel Emanation von dem Luftstrom in der Zeiteinheit abgeführt, wie das Radium in dieser Zeiteinheit entwickelt hat. Wenn nun diese Luft während der Zeit t Minuten in eine vorher evakuierte Ionisationskammer eingeströmt ist und dann mit dem Emanometer die eingeführte Emanationsmenge Q mSt (1 Millistat = 3,6363 ... Curie) pro Min. gemessen wird, dann errechnet sich die zu messende Radiummenge N mg aus der Formel

$$N = Q\ mSt \cdot 2{,}89 \cdot 10^{-3}\ mg\ RaEl \ldots\ldots (1)$$

Zu der Formel kommt man durch folgende Überlegung: Stellen wir uns vor, daß sich 1 mg Radiumelement im Gleichgewichtszustand in einem geschlossenen Raum befindet, dann wird sich pro Minute von Ra ebensoviel Em entwickeln, wie von der vorhandenen Em zerfällt. Die Zerfallskonstante der Em beträgt $\lambda = 1{,}2582 \cdot 10^{-4} \cdot \text{min}^{-1}$ [nach Bothe[2]) $\lambda = 0{,}1812\ \text{d}^{-1}$].

Da die mit einem mg Ra-El im Gleichgewicht stehende Em-Menge $= 10^{-3}$ Curie $= 2{,}75 \cdot 10^{6}$ mSt beträgt, entwickelt ein mg Ra-El in einer Minute $(2{,}75 \cdot 10^{6} \cdot 1{,}2582 \cdot 10^{-4} =)$ 3,46 mSt. Um also ein mSt pro Minute zu erhalten, benötigt man $(1 : 3{,}46 \cdot 10^{2} =)$ $2{,}89 \cdot 10^{-3}$ mg RaEl.

III. Meßmethode.

1. Schwache Präparate.

a) Lösungen. Auf der Fig. 1 ist die Meßanordnung dargestellt. Die Quirlflasche Qu enthält die Radiumlösung. Um die hier angesammelte Emanation zu entfernen und um die Luftströmung auf eine konstante Geschwindigkeit mit Hilfe des Nadelventils NV[3]) und des Kontrollölmanometers KM einzustellen, verbindet man zunächst die Quirlflasche Qu über den Zweiwegehahn H_2 mit der vorher evakuierten großen Flasche Fl (etwa 10 Lit.). Nach etwa 20 bis 25 Minuten des Durchperlens ist ein Luftstrom mit gleichbleibender Em-Konzentration vorhanden, den man nun durch Umdrehen des Hahnes H_2 über das P_2O_5-Trocknungsrohr in die vorher evakuierte Ionisationskammer JK leitet. Die Dauer t Minuten des Einströmens in die Kanne wird mit der Stoppuhr gemessen.

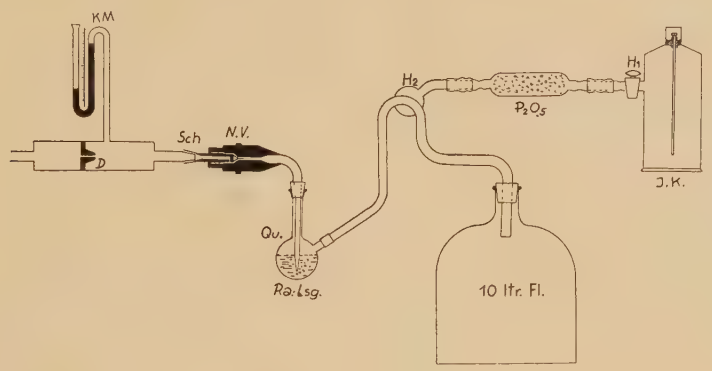


Fig. 1. Meßanordnung; KM = Kontrollölmanometer; D = Absperrdüse; NV = Nadelventil; Sch = Schliff, um die Nadel zu drehen; Qu = Quirlflasche; H_2 = Zweiwegehahn; P_2O_5 = Trocknungsrohr mit Phosphorpentoxyd; IK = Ionisationskammer.

b) Hochemanierende Ra-Präparate. Bei der Messung fester hochemanierender Präparate[4]) (wie z. B. Hahn'sche Präparate, die man für Em-Trinkkureinrichtungen benutzt) verfährt man genau wie oben. Statt der Quirlflasche schaltet man ein Glasrohr, in dem das Präparat liegt, ein (P_2O_5-Rohr erübrigt sich hierbei).

2. Starke Präparate.

Da die maximale Belastung der Ionisationskammer in der in unserem Institut entwickelten Em-Meßvorrichtung[5]) etwa 300 mSt beträgt, muß man bei starken Präparaten eine Verdünnung vornehmen. Dies geschieht mit Hilfe der in Fig. 2 gezeigten, aus einem großen ($v_1 = 426{,}7$ ccm)

[2]) W. Bothe, Z. Physik **16**, 266 (1923).

[3]) Zu beziehen bei der Firma E. Leybolds Nachf., Köln-Bayenthal.

[4]) Wenn die hochemanierende Substanz, wie es oft der Fall ist, in Paraffin eingebettet ist, dann muß man den Kern wegen der sehr langsamen Diffusion der Em oder das Paraffin erst 2—3 Tage lang ins Freie legen, dann bei der Messung nach der Anordnung (Fig. 1) etwa 2—3 Stunden lang den gewünschten Luftstrom halten und erst dann diesen in die Meßkanne leiten.

[5]) Al. Janitzky, Der Balneologe **2**, 117 (1935).

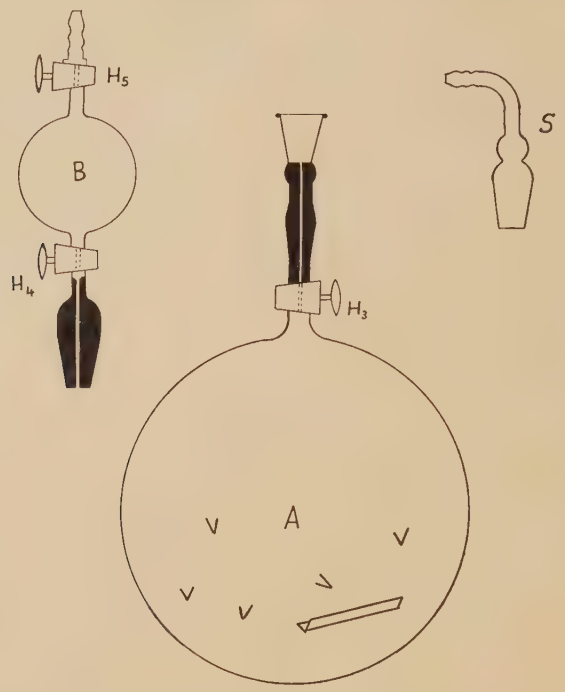


Fig. 2. Verdünnungseinrichtung für emanationshaltige Luft; A = großer Kolben (ca. 5 Liter) mit Streifen aus Aluminiumfolie zur Mischung der Luft; B = kleiner Kolben (ca. $^1/_{10}$ Liter); S = Verbindungsschliff.

und einem kleinen (v_2 = 103 ccm) Kolben bestehenden Vorrichtung[6]). Die emanationshaltige Luft wird nach der oben beschriebenen Einstellung der konstanten Strömung t Minuten lang über den Stutzen S in den großen vorher mit reiner Luft einige Male gespülten und evakuierten Mischkolben A eingeführt und im Kolben durch Nachströmen reiner Luft Atmosphärendruck hergestellt; danach wird der Hahn H_3 zugedreht. Nun ist es wichtig, die Em im Kolben gleichmäßig zu verteilen. Man erreicht dies, indem man durch Schütteln des Kolbens die in diesem befindlichen V-förmigen Aluminiumstreifen etwa 5 Minuten lang herumwirbelt. Nachdem der kleine Kolben B auf den großen Kolben aufgesetzt und evakuiert ist, verteilt sich nach Öffnung des Hahnes H_3 die Em-haltige Luft auf beide Kolben (der Hahn H_5 ist geschlossen!). Im Kolben B befindet sich nun der $v_2/(v_1 + v_2)$te Teil der gesamten Em-Menge, der jetzt über ein P_2O_5-Rohr in die Meßkanne MK eingeführt wird. Falls auch diese in Kolben B befindliche Em-Menge noch zu groß sein sollte, so kann man mit dieser den eben beschriebenen Verdünnungsvorgang wiederholen. Man erhält dann im Kolben B die Em-Menge q, die zu der ursprünglichen Em-Menge Q, wie in der nachfolgenden Formel ausgedrückt, in Beziehung steht:

$$q = Q \cdot \left(\frac{v_2}{v_1 + v_2}\right)^2. \qquad (2)$$

Um sicher zu sein, daß die evtl. Em-arme Luft in der Verjüngung bei Hahn H_3 und in dessen Durchlaß das Ergebnis bei dem oben beschriebenen Vorgang im Kolben B nicht beeinflußt, empfiehlt es sich, die erste Abnahme aus Kolben B zu entfernen und eine zweite Abnahme von Kolben A vorzunehmen. Jetzt lautet die Formel (2)

$$q = Q\left[\frac{v_1 v_2}{(v_1 + v_2)^2}\right]^n,$$

wo n die Zahl der Verdünnungen ist.

IV. Beispiele.

1. Messung starker Ra-Lösungen.

Zwei starke Ra-Lösungen wurden nach der oben beschriebenen Methode gemessen. 1. Lösung: Zeit des Einströmens in den Kolben A der durch die Lösung durchperlenden Luft betrug das erstemal 11,95 Minuten, das zweitemal 11,87 Minuten. Es wurde eine zweimalige Verdünnung

[6]) Ähnlich der sogenannten „Gaspipette" von W. Bothe (siehe Z. Physik, loc. cit.).

angewandt. Die Messung ergab im ersten Falle $Q = 7580$ mSt, das zweitemal $Q = 7590$ mSt pro Minute. Mittelwert: $Q = 7583$ mSt. Hierbei ist der Zerfall der Emanation in der Zeit während des Durchperlens und der Verdünnung bis zur Einfüllung in die Ionisationskammer berücksichtigt worden. Diese Zeit ergibt sich aus der Formel

$$\mathfrak{T} = t_3 - t_2 + \frac{t_2 - t_1}{2} = \frac{1}{2}(2t_3 - t_2 - t_1),$$

wo $\mathfrak{T}$ die Zeitdauer, bei der der Emanationszerfall zu berücksichtigen ist, t_3 der Zeitpunkt des Beginns der Em-Einführung in die Ionisationskammer, t_2 Zeitpunkt des Endes und t_1 des Anfangs des Durchperlens sind.

Nach der Formel (1) berechnet man den Ra-Gehalt in der ersten Lösung $N_1 = 21{,}82$ mg Ra-Element. In gleicher Weise ergab sich für die zweite Lösung (1. Messung ergab 6960 mSt pro Minute, 2. Messung = 6850 mSt pro Minute, Mittelwert: 6905 mSt pro Minute) $N_2 = 19{,}95$ mg Ra-Element. Diese beiden Lösungen wurden zusammengebracht, auskristallisiert und der Ra-Gehalt nach der Ausreifung mit der Gammastrahlenmethode gemessen. Die Messung ergab in guter Übereinstimmung mit unserer Messung 41,75 mg Ra-Element.

2. Messung eines hochemanierenden Präparates mit Ra-Salz.

Das Rohr mit einem aktiven Kern (für Em-Trinkkur) wurde an Stelle der Quirlflasche Qu (Fig. 1) in die Anordnung eingeschaltet. Der Luftstrom wurde nach Einstellung der konstanten Strömung direkt in die Ionisationskanne eingeführt. Es wurde dreimal gemessen. In der vorstehenden Tabelle I ist in der ersten Spalte der Druck des Ölmanometers in mm (Düse = 0,3 mm ⌀), in der zweiten Spalte die Strömungsdauer der in die Kanne einströmenden emanationshaltigen Luft in Minuten und in der dritten Spalte die Em-Entwicklung in mSt pro Min. angegeben.

Tabelle I.

Datum	Luftdruck in der Strömung. Ölsäule in mm	Dauer der Lufteinführung in die Ionenkammer in Min.	Q mSt pro Min.	
16. 9. 39	40	14,47	5,37	Mittelwert $5{,}35 \frac{\text{mSt}}{\text{min}}$
18. 9.	20	22,0	5,28	
19. 9.	20	10	5,41	

Nach der Formel (1) enthält das Präparat an emanierendem Radium

$$5{,}35 \cdot 2{,}89 = 15{,}4 \text{ mg } RaEl.$$

V. Schlußwort.

Die angeführten Beispiele zeigen, daß das beschriebene Verfahren eine zuverlässige Bestimmung des emanationswirksamen Ra-El-Gehalts von Lösungen und hochemanierenden Präparaten gestattet. Bezüglich der Genauigkeit der Methode ist folgendes besonders zu beachten: Die alten Verfahren sind in ihrer Genauigkeit grundsätzlich dadurch eingeschränkt, daß zwar die Aktivität in der Ionisationsmeßkanne beliebig oft elektrometrisch bestimmt werden kann, daß aber die in die Meßkanne eingefüllte Emanationsmenge nur ein einziges Mal entnommen und eingefüllt werden kann, da sie ja die bis zu dem betreffenden Zeitpunkt gebildete Gesamtmenge darstellt. Eine fehlerrechnungsmäßige Bestimmung der bei dieser Entnahme einwirkenden Fehlerquellen durch mehrmalige Entnahme ist also ausgeschlossen. Demgegenüber gestattet das beschriebene neue Verfahren grundsätzlich eine beliebig häufige Wiederholung der Emanationsentnahme, da es als dynamisches Verfahren im Gegensatz zu dem alten statischen Verfahren nur die jeweils differentiell neugebildete Emanationsmenge zur Messung benutzt.

* * *

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen der von der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft unterstützten Untersuchungen ausgeführt. Wir danken der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft auch an dieser Stelle dafür bestens.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M. (Direktor: Prof. Dr. B. Rajewsky).

Eine Apparatur zur technischen Herstellung von Emanations-Riechstoff- und Pharmaka-haltigen Salben und Emulsionen.

Von B. Rajewsky und E. Burkhardt (Frankfurt a. M.).

(Eingegangen im Oktober 1939)

1. Vorbemerkung.

Die Aufgabe, einen gegebenen Stoff mit einem bestimmten, meist als „Aktivator" aufzufassenden Beimischungsstoff (z. B. einem Riechstoff, einem Pharmakon, Ra-Emanation u. dgl.) zu versehen, hat wiederholte Bearbeitung erfahren. Es sind hierbei die verschiedensten Methoden je nach Besonderheiten der jeweils vorliegenden Fälle versucht worden: mechanische Mischung, Ausnutzung einer direkten Diffusion oder Löslichkeit in zwei sich berührenden Schichten der beiden Stoffe, Durchperlen oder „Durchtropfen" usf. Insbesondere bei den gasförmigen Beimischungsstoffen sind meistens die Diffusion und Adsorption die wesentlichen physikalischen Vorgänge des „Aktivierungs"-Prozesses. Infolgedessen ist für die Güte der „Aktivierung" die Größe der Oberfläche der in Berührung kommenden Phasen maßgebend. So war es naheliegend, zur Erzielung besonders günstiger „Durchmischungs"-Verhältnisse eine der beiden Phasen (vornehmlich den Grundstoff) in hoch dispergierter Form zu verwenden. Der Aktivierungsvorgang wird dabei in der Weise durchgeführt, daß der zu aktivierende Körper in einen geeignet gestalteten, den Beimischungsstoff enthaltenden Raum zerstäubt oder zerspratzt wird, so daß die angestrebte Adsorption stets an frisch gebildeten Teilchen erfolgt und zugleich die aktive Oberfläche sehr stark vergrößert wird. Bei der Herstellung von Emulsionen hat sich als besonders günstig erwiesen, die Emulgierungs- und Adsorptionsvorgänge zu vereinigen, z. B. ein zu emulgierendes Öl oder sonst eine Substanz in eine wässerige Lösung des Aktivators zu zerspratzen. Dieses Verfahren kann nun mit gutem Erfolg bei Aktivierung von flüssigen oder leicht verflüssigbaren Substanzen, etwa Fetten, verwendet werden, indem man die Emulgierung in den Aktivierungsprozeß einschaltet und nach seiner Beendigung aus der Emulsion den aktivierten Stoff wieder gewinnt (z. B. durch spontane Ausflockung). Es ist dabei oft zweckmäßig, die Temperatur der Lösung zu erhöhen, damit die zwecks Zerspratzung etwa verflüssigte (durch Vorerwärmung) Fettsubstanz nach dem Emulgierungsvorgang nicht sofort erstarrt und infolgedessen ein längeres Verbleiben des zerspratzten Stoffes in Form einer hochdispersen Emulsion (zwecks hinreichender Aktivierung) gewährleistet wird.

Von den geschilderten Überlegungen ausgehend[1]), haben wir eine Apparatur zur technischen Herstellung von emanationshaltigen Salben und Emulsionen, wie sie in der dermatologischen Praxis verwendet werden, entwickelt. Damit sollte eine schnelle und möglichst verlustlose Gewinnung homogen aktivierter Präparate erreicht werden. Das Bedürfnis nach einer solchen Apparatur hat sich im Laufe unserer radiumbalneologischen Arbeiten ergeben. Die bis dahin üblichen Methoden der Herstellung emanationshaltiger Salben waren für unsere Zwecke aus verschiedenen Gründen unbefriedigend.

Die Emanationssalben werden sonst auf folgende Weise hergestellt: 1. Man trägt auf die Innenwände einer Petri-Schale eine Vaselineschicht bestimmter Dicke auf, füllt die Schale mit emanationshaltigem Wasser gewünschter Konzentration und läßt die dann dicht verschlossene Schale eine gewisse Zeit stehen, bis die Vaseline sich mit Em. gesättigt hat (Strasburger). Verständlicherweise ist dieses Verfahren unökonomisch (große Em.-Verluste) und zeitraubend. 2. Bei den Salbenherstellungsverfahren von der Firma Radiogen (nach Happel) und von der Firma Radium-Chemie wird die vorher verflüssigte Vaseline in einen besonderen vorevakuierten und eine bestimmte Menge von Emanation enthaltenden Kolben bzw. in eine in der ärztlichen Praxis sonst übliche „+10"-cm³-Glasspritze eingesaugt und durch hinreichendes Schütteln für die gute Durchmischung von Emanation und Vaseline gesorgt.

2. Beschreibung der Apparatur.

Wie schon gesagt, beruht die neue Apparatur auf dem oben beschriebenen Emulgierungsprinzip. Als der zu aktivierende Grundstoff wurde von uns Vaseline benutzt, doch können natürlich auch andere in der Praxis gebräuchliche Salbengrundstoffe in gleicher Weise behandelt werden.

Da die Löslichkeit von Emanation in Wasser gegenüber der in Vaseline und in Luft gering ist (bei 20° C ist sie nur $^1/_4$ der Löslichkeit in Luft und $^1/_{27}$ der in Vaseline), und da das Verhältnis der Löslichkeiten ein Maß ist für die Menge der Emanation, die von der Vaseline aufgenommen werden kann bzw. die in Wasser gelöst zurückbleibt, wird zweckmäßigerweise zur Verwirklichung des beschriebenen Prinzips

[1]) DRP. Nr. 660246, 666745 (1934).

eine wässerige Emanationslösung mit der mit Emanation anzureichernden Vaseline in Berührung gebracht. Die Diffusion der Emanation in Vaseline ist sehr langsam. Zu einer raschen Überführung der Emanation in die Vaseline ist es deshalb notwendig, daß die Diffusionswege in ihr möglichst klein gehalten werden. Besonders günstige Verhältnisse werden daher erreicht, wenn die Vaseline in möglichst hoher Dispergierung mit dem Emanationswasser emulgiert wird. Findet dies statt, so ist schon nach sehr kurzer Zeit (einige Sekunden) die Verteilung der Emanation im Verhältnis der Löslichkeiten der beiden Phasen, Wasser und Vaseline, hergestellt. Durch eine geeignete Gestaltung der Emulgierungskammer kann dabei auch eine gleichmäßige Verteilung der Emanation in der Vaseline sofort erreicht werden.

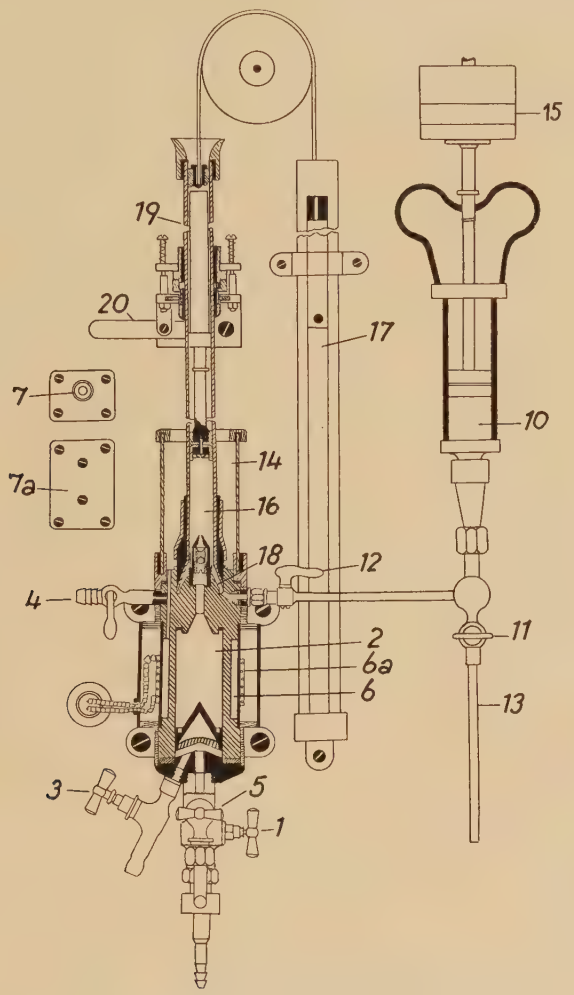


Fig. 1. Apparatur zur Herstellung von Emanations-Salben und -Emulsionen.

Die Apparatur besteht im wesentlichen aus 4 Teilen: 1. einem elektrisch beheizten Behälter 2 für die zu zerstäubende Vaseline; 2. aus einem mit einem Druckkolben 15 versehenen Behälter 10 für die zuzusetzende Emanationslösung; 3. aus einem Emulgierungsraum 16, und 4. aus einem abnehmbaren Sammelzylinder 19 für die fertige Salbe. Die Dispergierung der Vaseline geschieht mit Hilfe einer speziellen Düse, wobei der notwendige Überdruck dem Wasserleitungsnetz entnommen wird. Zu diesem Zweck wird die Apparatur mit einem Schlauch an die Wasserleitung angeschlossen (Hahn 1). Die Heizung des Behälters für die Vaseline ist ebenfalls zum unmittelbaren Anschluß an das Lichtnetz eingerichtet. Die Zuführung der Emanationslösung geschieht automatisch durch auf den Kolben des Emanationsgefäßes aufgelegte Gewichte. Durch besondere konstruktive Maßnahmen ist dafür gesorgt, daß der Emulgierungsraum bei dem Emulgierungsprozeß von der atmosphärischen Luft abgeschlossen bleibt. Die nach dem erfolgten Absetzen der

emanationshaltigen Salbe verbleibende schwachkonzentrierte Emanations-Restlösung kann ohne weiteres in den Emanationsbehälter zurück überführt werden zwecks abermaliger Benutzung bzw. weiterer Anreicherung mit Emanation. Die fertige Salbe wird mit Hilfe eines automatisch bewegten Bolzens 17, 19 in den abnehmbaren Sammelzylinder 19 überführt und kann von dort aus in die einzelnen Gläser oder Tuben zum Gebrauch verteilt werden. Nach Wiederaufsetzen des abnehmbaren Sammelzylinders ist die Apparatur ohne besondere Reinigung zum erneuten Herstellungsgang vorbereitet.

3. Arbeitsweise der Apparatur.

Die Vorbereitung der Apparatur zum Gebrauch besteht in folgendem: Der Nippel am Hahn 1 wird an die Wasserleitung angeschlossen. Der Leitungsdruck soll wenigstens 2 atü betragen. Der Stecker 7 wird mit dem Lichtnetz verbunden. Die Hähne 3 und 4 verbindet man mit dem Abfluß oder man leitet das ausfließende Wasser in ein untergestelltes Gefäß.

Einfüllung der Vaseline: Durch Öffnen des Hahnes 1 wird zunächst dafür gesorgt, daß der Kolben im Vaselinezylinder oben anstößt. Das Zapfhähnchen 3 wird dabei geschlossen. Sodann wird durch Öffnen des Hähnchens 5 das Wärmebad 6 gefüllt, bis aus dem Hähnchen 4 Wasser abfließt. Hahn 4 und Hahn 5 werden dann geschlossen. Sodann wird die Heizung des Wärmebades 6a durch den Schalter 7 eingeschaltet. Nach ungefähr 5 Minuten werden 100 cm³ durch Erwärmen flüssig gemachte Vaseline in den Fülltrichter (auf Fig. 1 nicht gezeichnet) eingegossen. Nach Öffnen des Hahnes am Fülltrichter fließt die Vaseline in den Druckzylinder 2. Die Hähne bleiben zunächst offen.

Einfüllung des Emanationswassers. Das Emanationswasser wird in den Zylinder 10 gebracht. Hierbei wird Hahn 11 geöffnet und Hahn 12 geschlossen. Das Ende des Röhrchens 13 wird tief in das das Emanationswasser enthaltende Reagenzglas eingetaucht. Durch Heben des Kolbens wird der Zylinder 10 gefüllt. Hahn 11 wird sofort wieder geschlossen.

Erwärmung der Vaseline. Durch Beteiligung entsprechender Hähne wird das Glasgefäß 14 aus dem Wärmebad bis zum oberen Rande gefüllt. Dann wartet man, bis im Gefäß 14 Luftblasen hochsteigen, d. h. bis das Wasser kurz vor dem Sieden steht. Jetzt kann die Emulgierung der Vaseline mit dem Emanationswasser vorgenommen werden.

Emulgierung. Die Hähne 1 und 12 werden zur gleichen Zeit geöffnet. Dadurch wird der Kolben in Zylinder 2 vom Preßwasser nach oben und der Kolben im Zylinder 10 durch die Gewichte nach unten geschoben. Beide Zylinder haben ein Hubvolumen von je 100 cm³. Die Vaseline tritt aus dem Zylinder durch eine passende Schlick-Düse fein zerstäubt in den langen Glaszylinder 16. Direkt vor der Düse befindet sich ein verschiebbarer ledergedichteter Kolben, dessen Gewicht durch ein Gegengewicht 17 ausgeglichen wird. Es kann durch Heben und Senken von 17 bewegt werden. Bei Anfang der Emulgierung befindet er sich ganz unten. Er verhindert das Entweichen der Emanation aus dem Wasser in die Atmosphäre. Zur selben Zeit fließt Emanationswasser durch den Hahn 12 und die Bohrung 18 rund um die Düse ebenfalls in den Zylinder 16. Es entsteht dadurch eine sehr gleichmäßige Vaseline-Emanationswasser-Emulsion. Die Gewichte 15 sind gerade so gewählt, daß immer gleiche Mengen Vaseline und Emanationswasser zufließen. Durch Veränderung der Gewichte kann das Verhältnis zwischen Wasser und Vaseline variiert werden.

Entnahme der fertigen Emanationssalbe. Ist die Zerspratzung und Emulgierung der Vaseline beendet, so wird die elektrische Heizung abgeschaltet (Schalter 7) und das Gefäß durch Öffnen des Hahnes 4 entleert. Sodann wird nach dem Öffnen von 13 durch Hochheben des Kolbens im Zylinder 10 das Wasser, das sich inzwischen von der Vaseline wieder abgeschieden hat, aus dem Zylinder 16 herausgebracht und Hahn 12 sofort geschlossen. Nun wird das kalte Wasser in Gefäß 14 bis zur halben Höhe eingelassen. Der unterste Teil der Vaseline wird dadurch abgekühlt und erstarrt allmählich. Ist dies der Fall, so wird nach Öffnen von 12 das Wasser wieder in den Zylinder 16 gepreßt. Der erstarrte Vaselinestopfen schiebt jetzt die noch flüssige Vaseline vor sich her. Durch Nachfüllen von kaltem Wasser und abermaligem Hineindrücken in den Zylinder 16 wird die Vaseline in das obere Rohr 19 geschoben. Hier kann sie dann, nachdem sie erstarrt ist, durch Drücken des Hebels 20 mit dem Rohr 19 abgenommen und in die dafür vorgesehene Tube gebracht werden. Die Zylinder 16 und 19 sind nach dem Ausstoßen der Vaseline so sauber, daß sie ohne vorheriges Reinigen wieder für die nächste Emulgierung benutzt werden können.

4. Weitere Anwendungen des Emulgierungsverfahrens, Monopolarisierung der elektrischen Teilchenbeladung.

Die oben beschriebene Apparatur haben wir bei unseren Untersuchungen, wie gesagt, zur Herstellung emanationshaltiger Salben benutzt. Es ist jedoch ohne weiteres einleuchtend, daß sie unter sinngemäßen Modifizierungen auch für andere ähnliche Zwecke Verwendung finden kann, so z. B. zur „Aktivierung" mit Riechstoffen (Parfümerie), mit Pharmaka, sowie in gleicher Weise für andere technische Mischungen und Reaktionen. Es ist hierbei auf eine wichtige Erweiterungsmöglichkeit des beschriebenen Verfahrens hinzuweisen, nämlich auf die Ausnützung der elektrischen Komponente des Zerspratzungsvorganges. In der medizinischen Praxis ist diese Frage insbesondere bei Inhalationen von Bedeutung. Die an den heute gebräuchlichen Inhalationsapparaten vorgenommenen Messungen[2]) zeigten, daß die Teilchen des Inhalationsluftstromes im allgemeinen elektrisch beladen sind. Die Ladungsbilanz des Gesamtstromes (+ und — Beladung) schwankt aber stark, je nach den Zerspratzungsbedingungen und je nach der Art der zerspratzten Substanz; die Beladung kann dabei nicht ohne besondere Maßnahmen konstant gehalten oder im voraus festgelegt werden. Die gleichen Verhältnisse werden sich im allgemeinen auch bei dem die Grundlage des beschriebenen Verfahrens bildenden Zerspratzungsvorgang offenbar einstellen. Indessen ist bekanntlich der elektrische Zustand der adsorbierenden Teilchenoberfläche für den uns interessierenden „Aktivierungs"-Prozeß oft sehr wesentlich. So entstand die Aufgabe, die Durchführung des Zerspratzungsvorganges so zu gestalten, daß eine Steuerung der elektrischen Teilchenbeladung ermöglicht wird. Dies konnte erreicht werden durch eine besondere Konstruktion der Zerstäubungsdüse. An sich kann in der beschriebenen Apparatur eine beliebige Düse, z. B. eine Schlik-Düse, verwendet werden. Es ergeben sich dabei aber undefinierte Verhältnisse bei der Teilchenbeladung, die nicht oder wenigstens nicht immer im voraus bestimmbar sind. Wir haben nun versucht, die Sachlage auf folgende Weise zu stabilisieren:

Die zu zerspratzende Flüssigkeit wird vor ihrer Zerteilung in kleine Tröpfchen eine bestimmte Zeit in einer dünnen Schicht an die Düsenöffnung geleitet und zugleich einem starken elektrischen Feld ausgesetzt. Dann wandert die elektrische Ladung von der Flüssigkeitsunterlage durch den Flüssigkeitsfilm an seine Oberfläche. Findet nun eine Loslösung des Films statt, so behalten die zerspratzten Teilchen die vorher aufgenommene Ladung. Durch geeignete Wahl der angelegten Spannung ist die gewünschte Steuerung der Beladung ohne weiteres möglich. Von diesem Prinzip ausgehend hat einer von uns[3]) eine Düse gebaut, die sich in weiteren Versuchen

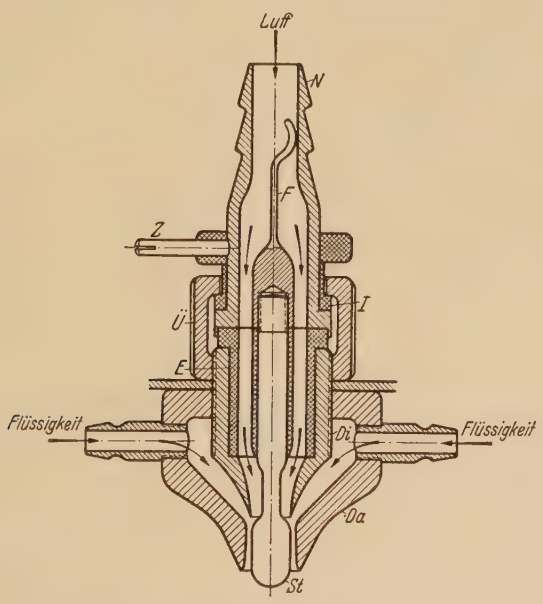


Fig. 2. Zerspratzungsdüse mit Steuerung der Teilchenbeladung.

[2]) E. Burkhardt, Balneologe 3, 257 (1936).

[3]) E. Burkhardt, loc. cit., DRGM., 1298, 138/21g.

gut bewährt hat. Sie ist auf Fig. 2 schematisch dargestellt. Ihre Wirkungsweise ist folgende: Die zur Zerstäubung dienende Preßluft oder -flüssigkeit tritt durch den Nippel N in Richtung der Pfeile durch die Kanäle im Einsatzstück E aus der inneren Düse Di. Sie erzeugt hierbei in der Düse Da einen Unterdruck, der die zu zerstäubende Flüssigkeit in der eingezeichneten Pfeilrichtung zur Innenseite der äußeren Düsenmündung strömen läßt. Im Innern dieses Düsenteils befindet sich der Stift St. Er ist gegen die äußere Düse durch das Einsatzstück E und durch den Ring J isoliert und über die Feder F, den Nippel N und den Zuführungskontakt Z mit einer Spannungsquelle (etwa 200 Volt) verbunden. Es herrscht also zwischen dem Innenteil der geerdeten Düsenmündung Da und dem Stift St ein starkes elektrisches Feld. Findet jetzt die Abscherung des Flüssigkeitsfilms an der Innenwandung der Düse statt, dann sind die dabei gebildeten Tröpfchen unipolar elektrisch geladen. Diese Methode hat gegenüber der bekannten Art, die Teilchen durch eine Glimmentladung zu beladen, den Vorzug, daß bei ihr weder Ozon noch nitrose Gase entwickelt werden. Die Düse kann verständlicherweise nicht nur bei der Durchführung des oben geschilderten „Aktivierungs"-Verfahrens Verwendung finden, sondern ganz generell zur Erzeugung unipolar beladener Aerosole, Nebel, Suspensionen u. dgl. dienen.

Das beschriebene Verfahren wurde im Rahmen der von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützten Arbeiten entwickelt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sagen wir dafür unseren aufrichtigsten Dank.

Die vier letzten Arbeiten aus dem Liesegang'schen Haus-Institut schließen den ihm von seinen Schülern, Mitarbeitern und Freunden gewidmeten Band. Es sei uns, die wir ihn stets in unserer Mitte beratend, helfend und forschend wissen, deshalb gestattet, auch an dieser Stelle die herzlichsten Glückwünsche, verbunden mit dem tiefempfundenen Dank auszusprechen und mit den Worten von Wo. Ostwald, der im Namen aller durch die Lebensarbeit Liesegangs Beschenkten eingangs sprach, auch einen intimeren Wunsch der näheren wissenschaftlichen Familie Liesegangs erklingen zu lassen: Möge unser Raphael Eduard Liesegang in seiner nie nachlassenden Frische, Arbeitskraft und wissenschaftlichen Begeisterung noch über lange Jahre dem Institut erhalten bleiben. *B. Rajewsky.*

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig.
Für die Anzeigen verantwortlich: Rudolf Jänig, Dresden-Bl.
Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — Pl. 4.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

November 1939

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Stellv. Vorsitzende: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Prof. Dr. H. Siedentopf, Jena, Kaiser-Wilhelm-Straße 7

Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32

Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Tagesnachrichten

Berlin. Prof. Dr. med. H. Reiter, Präsident des Reichsgesundheitsamtes, Berlin, wurde zum Ehrenmitglied der Deutschen Arbeitsgemeinschaft für Paradentosebekämpfung ernannt.

Bonn. Dr. med. H. J. Deuticke, a. o. Prof. für Physiologische Chemie an der Universität Bonn, wurde in gleicher Diensteigenschaft an die Universität Göttingen berufen.

Braunschweig. Dozent Dr.-Ing. Hermann Friese wurde unter Ernennung zum o. Prof. der Lehrstuhl für organische Chemie an der Technischen Hochschule übertragen.

Bremen. Das Chemische Staatslaboratorium in Bremen erhielt die Bezeichnung Chemische Untersuchungsanstalt der Hansestadt Bremen. Direktor der Anstalt ist Dr.-Ing. H. Drawe.

Breslau. Dr. Walther Awe wurde zum Dozenten für Pharmazeutische Chemie ernannt.

Dr. Gerhard Haberland wurde zum Dozenten für Chemie ernannt.

Cincinnaty. Unser Mitglied Prof. Dr. M. H. Fischer feiert am 10. November seinen 60. Geburtstag.

Dresden. Prof. Dr. P. Krais, früherer Leiter des Forschungsinstitutes für Textilindustrie, Dresden, Mitglied des VDCh. seit 1901 und Vorsitzender der „Echtheitskommission" des VDCh., ist am 8. Oktober im Alter von fast 73 Jahren gestorben.

Frankfurt a. M. Unser Mitglied Dr. Dr. R. E. Liesegang feiert am 1. November seinen 70. Geburtstag.

Hannover. Prof. Dr. G. Keppeler, Ordinarius für Chemie, Technologie und chemische Technologie an der Technischen Hochschule Hannover, wurde von der Deutschen Keramischen Gesellschaft die Seger-Denkmünze wegen besonderer Verdienste um die Förderung der keramischen Wissenschaft verliehen.

Leipzig. Prof. Dr. K. H. Bauer, Direktor des Pharmazeutischen Instituts der Universität Leipzig, Herausgeber der altangesehenen „Pharmazeutischen Zentralhalle", beging am 16. Oktober 1939 seinen 65. Geburtstag. Er ist besonders bekannt auch durch seine Forschungen auf dem Gebiete der Fettchemie.

Marburg a. d. L. Dozent Dr. Ferdinand Reiff wurde zum a. o. Prof. für technische Chemie ernannt.

München. Dozent Dr. Carl Angelo Knorr wurde zum a. o. Prof. für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule ernannt.

Dr. phil. habil. W. Souci wurde in der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität zum Dozenten für angewandte und Lebensmittelchemie ernannt.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung

Seit 30 Jahren

hat sich der **Radium-Heil-Aktivator** bewährt für

TRINK- UND BADE-HEIMKUREN

in steigender Dosierung von 20 000, 30 000, 50 000 Mache-Einh. und höher gegen **Gicht, Rheuma, Ischias, Neuralgie, Arterienverkalkung** u. a. (geringe Leihgebühren). Wirksame **Radium-Auflagen** gegen Gelenkschmerzen!

Leuchtfarben für die Technik // **Radium-Heil-Apparate und Präparate-K. Ges. Berlin W 50, Rankestraße 28 — Tel. 24 06 22**

Emil Passburg und Berthold Block

PB 80

Gesellschaft m. b. H.

Berlin-Dahlem

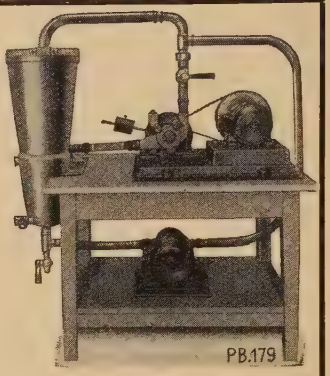
Fernsprecher: Berlin 76 53 57

Kolloidmühlen

Emulgatoren
Verdampfer
Vakuum-Trockner

Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, zu emulgieren, einzudampfen, zu trocknen, dann wenden Sie sich an uns.

Unsere Versuchsapparate sind für Industrie-Laboratorien unentbehrlich



PB 179

Werke von Dr. Dr. R. E. Liesegang

aus dem Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

Die Achate

VI, 122 Seiten, mit 60 Abb. (1915) Brosch. RM 4.—, geb. RM 5.—

Beiträge zu einer Kolloidchemie des Lebens

(Biologische Diffusionen)

3. umgearb. Auflage. 40 Seiten, mit 6 Abb. (1923) Brosch. RM 1.50

Biologische Kolloidchemie

XII, 127 Seiten. (1928) Brosch. RM 7.20, geb. RM 8.50

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 20)

Chemische Reaktionen in Gallerten

2. umgearb. Auflage. VIII, 90 Seiten, mit 39 Abb. (1924) Brosch. RM 3.—

Geologische Diffusionen

VIII, 180 Seiten, mit 44 Abb. (1913) Vergriffen

Kolloidchemie

Zweite, völlig umgearbeitete und erweiterte Auflage. XII, 176 Seiten. (1926)
Brosch. RM 7.20, geb. RM 8.50

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 6)

Überall merkt man in den Referaten, in ihrer Anordnung, in den Kapitelüberschriften den sachverständigen, erfahrenen Bearbeiter, so daß auch die Neuauflage dieses Bandes der Forschungsberichte jedem, der sich mit der Kolloidchemie befaßt, zu empfehlen ist.

Chemiker-Zeitung

Werke von Dr. Dr. R. E. Liesegang

aus dem Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

Kolloidchemie des Glases

V, 44 Seiten, mit 12 Abb. (1931) Brosch. RM 4.—

(Sonderabdruck aus Liesegang, Kolloidchemische Technologie, 2. Auflage)

Mit Befriedigung stellt man fest, daß, wie der Titel es verspricht, wirklich über Kolloidchemie des Glases abgehandelt wird, und zwar auch in den technischen Problemen; daß nicht lediglich eine Technologie gegeben wird, wie man es bei angeblich kolloidchemischen Darstellungen häufig findet.

Zeitschrift für physikalische Chemie

Kolloidchemische Technologie

Ein Handbuch kolloidchemischer Betrachtungsweise in der chemischen Industrie und Technik

Unter Mitarbeit von über 30 Fachgenossen herausgegeben

2., vollständig umgearb. Auflage. VIII, 1085 Seiten, mit 376 Abb. und zahlreichen Tabellen. (1932)
Brosch. RM 68,—, in Halbleder geb. RM 72.—

Das Werk füllt eine schmerzlich empfundene Lücke in dem Schrifttum in ausgezeichneter Weise aus. Die Darstellung erweist von neuem, welche große Bedeutung kolloidchemische Prozesse in der chemischen Technik besitzen. . . . Die Liesegangsche Kolloidchemische Technologie kann allen, welche sich mit technischer Chemie beschäftigen, aufs angelegentlichste empfohlen werden *Die Naturwissenschaften*

Medizinische Kolloidlehre

Physiologie, Pathologie und Therapie in kolloidchemischer Betrachtung

Herausgegeben in Gemeinschaft mit **Prof. Dr. L. Lichtwitz,** New York und **Prof. Dr. K. Spiro †,** Basel

XII, 1084 Seiten, mit 137 Abb., 2 farb. Tafeln. (1935)
Brosch. RM 70.—, in Halbleder geb. RM 75.—

Das vorliegende große Werk, von einem Kolloidchemiker, einem (leider inzwischen verstorbenen) Physiologen und einem Kliniker unter Mitwirkung von vielen Fachgenossen geleitet, erschöpft in gründlicher Weise die gestellte Aufgabe. . . . Alle Gebiete fanden zuständige Bearbeiter, und der Leser kann sich getrost der jeweiligen Führung anvertrauen. Es ist gerade ein Verdienst des Werkes, daß es nicht nur eine Sammlung von Tatsachen, sondern in ebenso großem Maße Anregung zur Weiterarbeit und Verständnis für die Probleme bringt. *Münchner Medizinische Wochenschrift*

Kolloide in der Technik

VIII, 157 Seiten. (1923) Brosch. RM 3.60, geb. RM 4.70

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 9)

Die Darstellung der einzelnen technischen Zweige in ihren Beziehungen zur Kolloidchemie bietet ein einheitliches Bild, und es ist ebenso lehrreich wie interessant, dem Verfasser auf seinen Streifzügen durch die Technik zu folgen. *Sprechsaal*

Kolloid-Fibel für Mediziner

34 Seiten. (1936) Kart. RM 1.—

Die Broschüre vermittelt soviel Lehrreiches, daß jeder Mediziner Nutzen daraus ziehen kann, umso mehr, als sie wirklich elementar die Grundzüge der Kolloidwissenschaft dem Mediziner vermittelt.

Praxis (Bern)

Strahlentherapie in kolloidchemischer Betrachtung

IV, 41 Seiten. (1934) Brosch. RM 3.—

(Sonderabdruck aus Medizinische Kolloidlehre)

So stellt diese Arbeit von L. einen sehr wertvollen Beitrag für die wissenschaftlichen Grundlagen der Strahlenbehandlung dar. Sie gibt vielfache Anregungen und zeigt, daß alle Strahlungserscheinungen auf die Lebensfunktionen von größtem Einfluß sind. *Der Balneologe*

DIELKOMETER

Meßgerät für dielektrische Untersuchungen aller Art

Meßzellen für die verschiedenartigsten Stoffe und Zwecke

Unverbindliche Vorführung und Beratung!

Dielkometer-Laboratorium Haardt & Co.
A. G.
Berlin-Südende, Mariendorfer Straße 29
Fernruf 79 66 66

GEIGER-MÜLLER

Zählrohre

ORIGINAL PRESSLER nach Zeiller

Normalisierte Typen für Strahlen-Forschung

Man verlange PROSPEKT und SONDERDRUCK

Zeitschrift für Instrumentenkunde Heft 5/1938

OTTO PRESSLER LEIPZIG C1

STAATLICHE PORZELLAN MANUFAKTUR BERLIN

Ultra-Thermostat

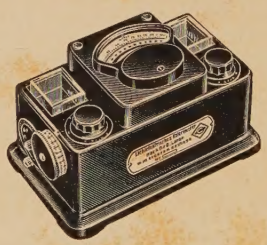
nach Höppler

Temperatur-Konstanz ± 0,005°

für angeschlossene Apparate und eingestellte Gegenstände

Gebr. Haake, Medingen bei Dresden
Zur Achema IX Frankfurt a. M. – 28. 6.–7. 7. 1940 – in Halle 1

Lichtelektrisches Kolorimeter



Preis RM 350.–

Neues Universalmodell II. Mit Meßtrommel für die Kompensationsmethode. Gleichzeitig geeignet für die Ausschlags- und Vergleichsmethode.

Reflektoreinsatz für feste u. pulverförm. Körper.

Reagensglaseinsatz für Serienmessungen.

Zusatzgerät für Spektrallampen.

Monochromatische Filter.

Ausführliche Broschüre steht zur Verfügung.

Weitere Druckschriften: Photoelemente, Glanzmesser, Reflexionsmesser, Spaltokular, Beleuchtungsmesser, Multiflex-Galvanometer, Photoelektrische Schaltgeräte für automatische Regelung chem. Vorgänge.

DR. B. LANGE

DR. B. LANGE BERLIN-DAHLEM

SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE
Berlin-Zehlendorf, Hermannstr. 14–18
Fernruf: 85 08 88

Aus dem Pharmakologischen Institut der Universität Frankfurt a. M.

Laubender, W. (Frankfurt a. M.), Zur Theorie der Potentialgiftwirkung in der Pharmakologie (mit 2 Abb.) 287

Aus der Medizinischen Universitäts-Poliklinik, Frankfurt a. M.

Heupke, W. (Frankfurt a. M.), Kolloidchemie und Diätetik (mit 4 Abb.) . . . 291

Aus dem Institut für vegetative Physiologie der Universität Frankfurt a. M.

Felix, K. (Frankfurt a. M.) und **I. di Marco** (Rom), Die Millon'sche Reaktion des Harns und ihre Beeinflussung durch Zufuhr von Tyrosin 293

Aus dem Bakteriologisch-Serologischen Laboratorium Essen, Städtische Krankenanstalten, Robert-Koch-Haus (Direktor: Dr. Hohn).

Herrmann, W. (Essen), Die Kolloidreaktionen in der Liquordiagnostik 297

Aus dem Senckenbergischen Pathologischen Institut der Universität Frankfurt a. M.

Fischer-Wasels, B. (Frankfurt a. M.), Über die Ätiologie der Geschwulstbildung und das Wesen der Malignität 302

Aus dem Institut für Kolloidforschung, Frankfurt a. M.

Jäger, R. und **F.** (Frankfurt a. M.), Zwei Arten des Abschilferns des Stratum corneum der Arbeitshaut (mit 3 Abb.) . . . 306

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M. (Direktor: Prof. Dr. B. Rajewsky).

Krebs, A. (Frankfurt a. M.), Die Eigenradioaktivität des menschlichen Blutes und ihre Bedeutung für das Problem der Radiumvergiftung (mit 1 Abb.) 309

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M. (Direktor: Prof. Dr. B. Rajewsky).

Schaefer, H., und **Stachowiak** (Frankfurt a. M.), Zur Frage des dielektrischen Verhaltens kolloider Systeme (mit 5 Abb.) . 311

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M. (Direktor: Prof. Dr. B. Rajewsky).

Janitzky, A. (Frankfurt a. M.), Radiummengenbestimmung in hochemanierenden Präparaten durch Messung der Emanation in „statu nascendi" (mit 2 Abb.) 316

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt a M. (Direktor: Prof. Dr. B. Rajewsky).

Rajewsky, B., und **E. Burkhardt** (Frankfurt a. M.), Eine Apparatur zur technischen Herstellung von Emanations-Riechstoff- und Pharmaka-haltigen Salben und Emulsionen (mit 2 Abb.) 320

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Hermans, P. H., Die Festigkeits-Dehnungs-Diagramme isotroper Zellulosefäden im Lichte der theoretischen Beziehung zwischen Quellungsanisotropie, Orientierung und Festigkeit. I. Fäden verschiedenen Quellungsgrades. II. Fäden verschiedener Herstellungsweise.

Lottermoser, A., und G. Schmole, Über die Abhängigkeit des Ausfrierens von Eisenoxydhydrosolen von ihrem Aufbau und von der Gefriermethode.

Sata, N., und N. Naruse, Über die Wirkung von Ultraschallwellen auf die Kolloiderscheinungen. V. Mitteilung: Über den Einfluß auf die Thixotropie. 2.

Müller, F., Die wissenschaftliche und technische Bedeutung der Aerosole.

Kellermann, A., und E. Lange, Über die Adsorption potentialbestimmender Ionen, III.

Goria, C., Über die Faserstruktur in Drähten von Alkalimetallen.

Hock, L., und H. Leber, Die Einwirkung stiller elektrischer Entladungen auf Kautschuklösungen.

Das nächste Heft der **„Kolloid-Beihefte"** wird u. a. folgende Arbeit enthalten:

Elöd, E., und Schachowskoy, Zur Theorie der mineralischen Gerbung.

MEMBRANFILTER

Verlangen Sie Liste Fili 5

Membranfilter

nach **Prof. Zsigmondy,** in jeder Porenweite für

Membranapparaturen

Filtration · Elektrofiltration
Dialyse · Elektrodialyse
Osmose · Elektroosmose

Membranfiltergesellschaft Sartorius-Werke A.-G. & Co., Göttingen

Radium-Chemie Dr. v. Gorup Kom.-Ges.

Nachf. der Radium-Chemie A.-G., **Frankfurt a. M.**

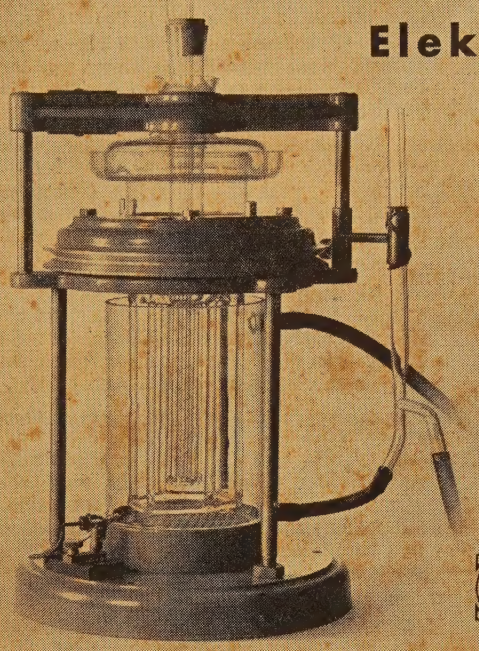
Bockenheimer Landstrasse 136 · Telegrammadresse: Radchemie · Telef.-Nr. 71164

liefert für die Medizin: Radium-Röhrchen, Applikations-Instrumente, Emanationspräparate, Trinkapparate, Salbenaktivatoren

für die Wissenschaft: Standardpräparate, Alfa- und Beta-Strahlen-Präparate, Polonium- und Radium D-Präparate, Neutronenpräparate

für die Technik: Werkstoffdurchleuchtungs-Präparate, radioaktive Leuchtfarben, radioaktive Zwischenprodukte

Spezialitäten auf Anfrage



Elektroschnelldialysator

nach Prof. Brintzinger

Schnelle Entsalzung

von

allen biologischen

Präparaten

Bitte Druckschriften 5025 und 5458 anfordern vom

JENAer GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA

Bezug durch den Fachhandel